ÉCOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

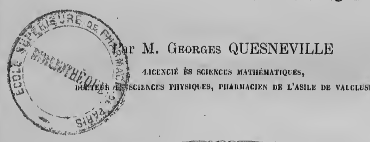
(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES)

DE LA

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ

DANS LES CORPS SOLIDES, LIQUIDES ET GAZEUX

SES EFFETS CHIMIQUES



Par M. GEORGES QUESNEVILLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES MATHÉMATIQUES,

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES, PHARMACIEN DE L'ASILE DE VAUCLUSE

PARIS

TYPOGRAPHIE DE Vves RENOU, MAULDE ET COCK

144, RUE DE RIVOLI, 144

—

1879

THÈSE

DE LA

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ

DANS LES CORPS SOLIDES, LIQUIDES ET GAZEUX

SES EFFETS CHIMIQUES

ÉCOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES)

DE LA

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ

DANS LES CORPS SOLIDES, LIQUIDES ET GAZEUX

SES EFFETS CHIMIQUES

Par M. GEORGES QUESNEVILLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES MATHÉMATIQUES,

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES, PHARMACIEN DE L'ASILE DE VAUCLUSE



PARIS

TYPOGRAPHIE DE Vᵉˢ RENOU, MAULDE ET COCK

144, RUE DE RIVOLI, 144

1879

JUGES DU CONCOURS

MM. Berthelot, *président*.
Troost.
Bouis.
Riche.
Le Roux.
Jungfleisch.
Personne.

JUGE SUPPLÉANT

M. G. Bouchardat.

Secrétaire : M. Chapelle.

CANDIDATS

MM. Prunier.
Quesneville.
Haller.

AVANT-PROPOS

La branche de la physique qui comprend les phénomènes électriques est aujourd'hui une des plus riches, si l'on considère la quantité de faits que l'expérience a révélés, grâce aux efforts ininterrompus d'une foule d'infatigables chercheurs. Mais les faits qui ont été ainsi accumulés sont encore loin d'être coordonnés et reliés entre eux par une théorie générale, fondée sur une conception simple du mécanisme intime des phénomènes. On n'a guère encore abordé la théorie de l'électricité que par des chemins en quelque sorte détournés, par des considérations empruntées à l'hydrodynamique, à la théorie de l'attraction, à la théorie mécanique de la chaleur, etc.

En entrant dans la voie ouverte par Fourier, Ohm a tenté d'appliquer au « fluide électrique » le raisonnement par lequel on établit les lois de la propagation du calorique dans les conducteurs, et il est arrivé ainsi aux lois des courants. Les considérations qui forment le point de départ de cette théorie, d'ailleurs très-féconde, appartiennent à un ordre d'idées qui n'est pas plus spécial à la chaleur qu'à l'électricité. Des considérations analogues peuvent, en effet, s'appliquer à toute sorte de courants produits par des fluides

en mouvement, à l'écoulement de l'eau mise en mouvement par des pompes et des écluses, aux phénomènes d'infiltration et d'endosmose, au passage d'un gaz à travers une paroi poreuse, etc. L'ensemble des forces qui s'opposent au passage du fluide représente une certaine *résistance*, et, sans en connaître la nature, nous pouvons en constater la grandeur relative et en rechercher les lois, en déterminant les circonstances qui font varier la *conductibilité* des corps. Il suffit pour cela qu'on puisse apprécier l'intensité du courant par des effets accessibles aux mesures et susceptibles d'être exprimés par des nombres. Pour la chaleur, on a le thermomètre et les appareils calorimétriques. Pour l'électricité, on a le voltamètre, le thermomètre ou plus généralement le calorimètre, le galvanomètre, c'est-à-dire les effets chimiques, les effets calorifiques, les actions mécaniques qui dérivent de l'électro-magnétisme, etc. De là des méthodes variées pour apprécier l'intensité, la résistance, la force électromotrice, qui permettent de vérifier les lois auxquelles conduit la théorie fondée sur l'hypothèse de Ohm. C'est cette théorie que nous exposerons d'abord dans ses traits généraux.

On peut ensuite, comme nous le ferons avec Kirchhoff, rattacher la théorie de l'électricité à celle de l'attraction, en partant des lois de Coulomb, qui dominent les phénomènes bien connus de l'électricité statique. Cette marche a l'avantage d'éviter la difficulté que soulève l'hypothèse de Ohm, qui fait circuler l'électricité libre à l'intérieur des corps conducteurs, ce qui n'est point d'accord avec l'expérience. Mais les lois des courants sont les mêmes dans les deux cas.

La théorie de l'attraction conduit à la considération du potentiel,

et c'est par là que la théorie de l'électricité se relie immédiatement à la théorie mécanique de la chaleur et au grand principe de l'unité et de la transformation des forces.

On arrive ainsi à mettre en lumière les rapports qui existent entre la propagation de l'électricité dans les corps conducteurs et les phénomènes calorifiques dont ils sont le siége. Ces phénomènes sont régis en partie seulement par la *loi de Joule;* ils se compliquent, dans les conducteurs hétérogènes, des effets découverts par Peltier et Thomson, et dont M. Le Roux a fait une étude approfondie. En raison de l'importance du sujet, nous leur avons consacré un chapitre entier.

Nous avons dû également exposer les intéressantes recherches de M. Gaugain sur la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres, et les résultats auxquels conduit l'étude des courants à l'état variable, qui précède l'état permanent. Enfin, nous avons résumé, dans un chapitre séparé, les travaux concernant la *vitesse de l'électricité* (1).

Dans la seconde partie de notre travail, plus spécialement consacrée aux recherches expérimentales, nous sommes revenu avec plus de détails sur les procédés de mesure des résistances et sur

---

(1) Il y a encore d'autres manières d'envisager les phénomènes électriques, par exemple la conception de Faraday, développée par Maxwell, d'après laquelle l'électricité se propage suivant des lignes courbes, dites *lignes de force*, ou la théorie mécanique de Hankel, d'après laquelle l'électricité résulte d'une rotation d'ensemble d'une tranche de molécules. Mais nous avons laissé de côté ces conceptions plus ou moins arbitraires, pour nous en tenir aux théories classiques.

la détermination des *conductibilités*. Nous avons réuni les résultats les plus récents, sans oublier les intéressantes recherches de M. Lorenz sur la relation intime qui existe entre la conductibilité des corps pour l'électricité et pour la chaleur. Nous avons étudié la résistance des liquides, et l'influence des quantités de sel qu'ils tiennent en dissolution. Nous avons enfin rapporté les recherches touchant la conductibilité des gaz, et les expériences de M. Wiedemann, qui démontrent la discontinuité du courant dans les milieux gazeux.

Nous avons terminé par l'exposé des effets chimiques de l'électricité. La loi de Faraday, complétée et rectifiée par M. Becquerel, a été l'objet de vérifications nombreuses, parmi lesquelles il fallait citer notamment les recherches de M. Bourgoin et de M. Renault. Nous avons pu présenter ainsi un aperçu complet de l'état de la question, en faisant connaître ce que la théorie et l'expérience nous ont appris jusqu'à ce jour sur les phénomènes qui se rattachent à la propagation de l'électricité dans les divers corps.

DE LA

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ

(DANS LES CORPS SOLIDES, LIQUIDES ET GAZEUX

SES EFFETS CHIMIQUES



PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DE LA PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ

I

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES CONDUCTEURS HOMOGÈNES

Ayant à traiter d'abord la question au point de vue théorique, nous commencerons par établir les formules de Ohm, relatives à la propagation de l'électricité dans les conducteurs *parfaits*. Nous trouverons ainsi une certaine relation entre l'intensité du courant, la force électromotrice, et ce qu'on appelle la *résistance* d'un conducteur. Après avoir étudié la propagation de l'électricité dans les conducteurs parfaits, il faudrait encore chercher comment elle varie, soit lorsque le conducteur présentera des parties inégalement denses, soit lorsque la température du conducteur sera différente dans ses diverses parties. Nous aurions ainsi entre les mains un autre moyen de vérifier la loi de la propagation dans les conducteurs. Mais ici s'arrête cette théorie, et les méthodes expérimentales doivent être modifiées. Les lois de Ohm établies pour les conducteurs parfaits cessent évidemment d'avoir lieu. Quant aux méthodes expérimentales suivies par Fechner, Pouillet, Kohlrausch, elles seraient impuissantes à révéler les mouvements qui pourraient se produire.

Mais si nous considérons l'écoulement de l'électricité dans les conducteurs parfaits comme un certain travail produit, si nous regardons l'échauffement

comme le seul effet correspondant au travail des forces de l'électricité en mouvement, nous pouvons trouver une relation entre cet échauffement, l'intensité du courant et la résistance dans les conducteurs. Nous avons ainsi un nouveau moyen d'investigation pour déterminer la propagation de l'électricité dans un conducteur quelconque ; autrement dit, la loi de Joule sera la seconde caractéristique de la propagation de l'électricité dans les conducteurs. Comme exemple, prenons la propagation dans les gaz. Wiedemann, en déterminant la chaleur dégagée dans les gaz, a trouvé que l'échauffement était plutôt proportionnel à l'intensité du courant, qu'au carré de cette intensité. Il en a conclu que la propagation dans les gaz ne pouvait être assimilée à la propagation dans les fils métalliques, et l'expérience lui a, en effet, montré qu'il y a discontinuité du courant électrique dans les gaz. Mais c'est surtout dans l'étude des courants thermo-électriques que cette nouvelle méthode devient précieuse, et l'on peut dire alors, comme M. Le Roux l'a montré (1), « que tous les effets thermiques produits par le passage d'un courant sont « de deux genres : les uns proportionnels aux résistances des diverses par- « ties du circuit et au carré de l'intensité du courant (Joule) ; les autres in- « dépendants de cette résistance et proportionnels à la première puissance « de l'intensité. »

Dans le chapitre qui va suivre, nous étudierons donc la loi de la propagation de l'électricité dans les conducteurs parfaits, d'après Ohm. Nous rapprocherons la théorie de Kirchhoff de celle de Ohm : nous en déduirons ainsi, avec Clausius, la loi de Joule, qui devra, par conséquent, être regardée comme une loi essentiellement théorique.

Possédant ces deux lois, nous verrons comment elles se modifient ou se simplifient avec les différents courants et les différents conducteurs.

THÉORIE GÉNÉRALE DE LA PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES CONDUCTEURS LINÉAIRES

La théorie de la propagation de l'électricite dans les conducteurs linéaires, que l'on doit à G.-S. Ohm, a été vérifiée pour les bons conducteurs par Fechner, Pouillet, Kohlrausch, et pour les corps mauvais conducteurs, par Gaugain. De leur côté, Kirchhoff, Quincke et Smaasen, en étendant aux surfaces les considérations de Ohm, sont arrivés à des résultats que l'expérience a toujours vérifiés. On peut donc établir l'équation différentielle en partant des hypothèses de Ohm sur la tension dans une tranche très-petite d'un conducteur linéaire.

---

(1) *Annales de chimie et de physique* (4), t. X, 1865.

Il suffira du reste de montrer, ainsi que Kirchhoff l'a fait, que si, dans les corps bons conducteurs, l'on prend pour la tension de Ohm le potentiel de l'action d'une couche mince d'électricité libre à la surface du conducteur sur son électricité dissimulée, on arrive aux mêmes équations différentielles. Ainsi l'on peut regarder les hypothèses de Ohm comme une manière générale d'exprimer les conditions du problème. et qui a l'avantage de s'appliquer à l'étude de la propagation de l'électricité, soit dans l'état permanent, soit dans l'état variable.

Les hypothèses de Ohm sont les suivantes : Si l'on admet, en deux points d'un même conducteur, deux masses inégales de la même électricité, il y aura un mouvement électrique. Le passage de l'électricité se fait dans un temps infiniment court de la molécule la plus chargée à la molécule la moins chargée, et la quantité qui passe est proportionnelle à la différence des *tensions* électriques des molécules. La tension d'une molécule est le rapport de la charge de cette molécule à son volume ; c'est, à proprement parler, la densité électrique. La quantité qui passe est aussi en raison inverse de la simple distance.

En partant de ces hypothèses, il est facile d'établir les équations du mouvement dans un conducteur linéaire à sections transversales très-petites. Ohm admet que, sur la surface d'une telle section, la distribution d'électricité libre est uniforme, c'est-à-dire qu'en chaque point il y a une égale quantité de fluide libre réuni dans l'état de mouvement. Si nous considérons trois tranches consécutives infiniment minces, d'épaisseur α, et que x soit l'abscisse du milieu de la tranche intermédiaire, $x - \alpha$ et $x + \alpha$ seront les abscisses des milieux des tranches extrêmes. Désignons par u la tension de la tranche moyenne, les tensions des tranches voisines seront fonctions des abscisses de leurs milieux ; on aura donc pour la tension de la tranche $(x - \alpha)$:

$$u' = u - \alpha \frac{du}{dx} + \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{d^2u}{dx^2}$$

et pour la tension de la tranche $(x + \alpha)$:

$$u'' = u + \alpha \frac{du}{dx} + \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{d^2u}{dx^2}$$

D'après les hypothèses de Ohm, la quantité d'électricité envoyée dans l'unité de temps par la tranche $(x - \alpha)$ à la tranche x est proportionnelle à $(u' - u)$, en raison inverse de α, proportionnelle à un certain coefficient de conductibilité k, et à la section ω de la tranche. Cette quantité est donc, au bout d'un temps très-petit dt :

$$\frac{k\omega}{\alpha}(u' - u)dt = \frac{k\omega}{\alpha}\left(- \alpha \frac{du}{dx} + \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{d^2u}{dx^2}\right)dt.$$

La quantité d'électricité que la tranche x cède à la tranche $x + \alpha$ sera de même :

$$\frac{k\omega}{\alpha}(u - u'')\,dt = \frac{k\omega}{\alpha}\left(-\ \alpha\frac{du}{dx} - \frac{1}{2}\ \alpha^2\frac{d^2u}{dx^2}\right)dt,$$

et si l'on admet qu'elle perd par le contact de l'air une quantité proportionnelle à sa tension u et à sa surface extérieure $p\alpha$, à savoir dans le temps dt la quantité $hp.\alpha u.dt$, on trouve que la quantité d'électricité qui restera dans la tranche moyenne pour en augmenter la tension est :

$$\left(k\omega\alpha\frac{d^2u}{dx^2} - hpu\right)dt.$$

Celle-ci donne dans l'instant dt à la tranche moyenne un accroissement de tension $\frac{du}{dt}\,dt$, et l'équation différentielle du problème est dans le cas le plus général :

$$(1) \qquad k\omega\alpha\frac{d^2u}{dx^2} = hpu + \frac{du}{dt}.$$

Nous allons pouvoir, à l'aide de cette équation, étudier la propagation de l'électricité dans tous les cas possibles. Les lois de la propagation se divisent en deux groupes. Il faut, d'une part, considérer l'état permanent et définitif des tensions ou du flux électrique en chaque point d'un conducteur. C'est cet état que tous les physiciens, dans leurs expériences, avaient seulement considéré avant M. Gaugain, et que nous étudierons d'abord. Si l'on se reporte à la théorie de la chaleur, on peut avoir une idée très-nette de cet état en le comparant à ce qui a lieu dans une barre, lorsque les excès des températures, en différents points de la barre, étant devenus stationnaires, on étudie la loi de ces excès dans le sens de la longueur de la barre.

L'*état variable*, dans la propagation de l'électricité, sera cet état transitoire des tensions ou du flux électrique qui précède l'état définitif. Il correspond, dans la théorie de la propagation de la chaleur dans une barre, à l'état variable des températures qui précède l'état constant, et dont l'étude a fourni à F. Neumann et à Angstrom un moyen ingénieux de déterminer les coefficients de conductibilité calorifique.

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS L'ÉTAT PERMANENT

Nous prendrons d'abord le cas des corps assez bons conducteurs et d'épaisseur assez petite pour que l'on puisse négliger la perte de l'électricité par la surface ; ce cas comprend celui des fils télégraphiques. Nous aurons alors

$h = o$. De plus, nous supposons que l'état est permanent, c'est-à-dire que la tranche moyenne (x) transmet à la tranche $(x + \alpha)$ autant d'électricité qu'elle en reçoit de la tranche $(x - \alpha)$; l'accroissement $\frac{du}{dt}\,dt$ d'électricité dans le temps dt est nul, et l'équation fondamentale se réduit à :

$$\frac{d^2u}{dx^2} = 0.$$

Mais ici se présente une difficulté qu'il faut résoudre tout d'abord, comme l'a fait Kirchhoff, et qui pendant longtemps a fait rejeter la théorie de Ohm. Puisque nous sommes en présence d'un corps bon conducteur, il faut bien admettre que l'électricité libre se trouve à la surface du conducteur et non dans l'intérieur de celui-ci. Les expériences de M. Gaugain ne laissent pas de doute à ce sujet, et c'est là une objection très-sérieuse que soulève l'hypothèse qui est le point de départ de la théorie de Ohm. Heureusement elle ne crée pas une difficulté insurmontable, car Kirchhoff a montré qu'il était possible de concilier les lois de Ohm avec les principes de l'électricité statique.

Considérons deux conducteurs de nature différente mis en contact; par exemple, un morceau de cuivre et un morceau de zinc. Par suite du contact, il y a séparation des fluides électriques, le zinc se chargeant de fluide positif et le cuivre de fluide négatif. Des quantités égales de ces deux fluides demeurent accumulées sur la surface de contact, de façon que leurs actions sur un point extérieur se détruisent; le reste se distribue à la surface. Pour l'équilibre, il est nécessaire et suffisant que la résultante des actions des fluides libres sur un point quelconque de l'intérieur des conducteurs soit nulle.

Si l'on suppose un système chargé d'électricité, dont la densité ρ varie d'un point à un autre, et si l'on considère une molécule électrique (α, β, γ) ayant une charge électrique μ, les composantes de l'action du système sur cette molécule seront, en tenant compte des lois de Coulomb :

$$X = -\frac{dV}{d\alpha}, \quad Y = -\frac{dV}{d\beta}, \quad Z = -\frac{dV}{d\gamma},$$

V étant la fonction potentielle. Les propriétés de cette fonction sont les suivantes :

Si le point μ ne fait pas partie du système électrisé, on a :

$$(1) \ldots \frac{d^2V}{d\alpha^2} + \frac{d^2V}{d\beta^2} + \frac{d^2V}{d\gamma^2} = 0.$$

S'il fait partie du système, on peut le comprendre dans une sphère de rayon infiniment plus petit et de densité constante, et l'on a :

$$(2)\ldots\quad \frac{d^2V}{d\alpha^2} + \frac{d^2V}{d\beta^2} + \frac{d^2V}{d\gamma^2} = -4\varpi\rho.$$

Or, la condition pour qu'un corps bon conducteur demeure dans un état électrique permanent est, d'après Poisson, que la résultante des forces qui agissent sur un point quelconque pris à l'intérieur soit égale à zéro, de sorte que l'on a pour un point intérieur :

$$\frac{dV}{d\alpha} = 0, \quad \frac{dV}{d\beta} = 0, \quad \frac{dV}{d\gamma} = 0,$$

c'est-à-dire que la fonction potentielle conserve une valeur constante dans toute l'étendue du corps. Si l'on différentie une seconde fois ces dernières équations et qu'on les ajoute, on retombe sur la relation (1). Or cette relation n'a lieu que si le point μ ne fait pas partie du système chargé d'électricité. Donc il ne peut exister d'électricité libre en aucun point de l'intérieur du corps ; car, s'il y en avait, la relation (2) aurait lieu. L'électricité libre ne peut donc exister que dans la couche d'air qui enveloppe le corps et non sur le conducteur.

C'est là, comme nous l'avons déjà dit plus haut, l'objection que soulève l'hypothèse de Ohm, qui suppose que le mouvement des fluides a lieu dans l'intérieur du conducteur.

Voyons donc avec Kirchhoff comment on peut interpréter les courants dans les conducteurs. Si nous considérons toujours le cuivre et le zinc en contact, nous venons de voir que, dans l'état d'équilibre, la fonction potentielle est constante pour l'un comme pour l'autre. De plus, elle doit changer de valeur quand on passe d'un conducteur à l'autre, sans quoi, comme on peut le reconnaître facilement, il n'existerait pas d'électricité libre. Soient donc V_1, V_2 les fonctions potentielles pour les deux conducteurs, et posons $V_1 - V_2 = V_{1,2}$, en désignant par $V_{1,2}$ une constante donnée. Si l'on dispose un nombre quelconque de conducteurs en série, sans faire toucher les deux conducteurs extrêmes, l'équilibre sera toujours possible et les équations suivantes seront satisfaites.

$$\begin{aligned} V_1 &= A \\ V_1 - V_2 &= V_{1,2} \\ V_2 - V_3 &= V_{2,3} \\ &\ldots\ldots \\ V_{n-1} - V_n &= V_{n-1,n} \end{aligned}$$

Mais si l'on met en contact les deux conducteurs extrêmes, il faut remplacer l'équation $V_1 = A$ par $V_n - V_1 = V_{n,1}$, et l'équilibre ne sera possible que si l'on a, entre les constantes $V_{1,}$, $V_{2,3}, \ldots$ la relation :

$$V_{1,2} + V_{2,3} + \ldots + V_{n,1} = 0.$$

Cette condition sera satisfaite si tous les métaux sont à la même température ; sinon, dans chacun des conducteurs la fonction potentielle de l'électricité cessera d'être constante, et il y aura mouvement. On peut conclure ainsi, d'après Kirchhoff, le mouvement de l'électricité dans les conducteurs.

L'électricité libre agit sur l'électricité dissimulée ($\pm$) des conducteurs conformément aux lois de Coulomb. Soit R la résultante de ces actions sur une molécule ($\pm$); dans un temps infiniment petit dt, par la surface ω normale à la direction de cette force, il passera des quantités égales de fluides de nature contraire qui marchent en sens opposé et qui sont proportionnelles à la force R, à la surface ω et au temps dt ; on pourra donc les exprimer par :

$$kR\omega dt,$$

k étant un coefficient physique qui dépend de la nature des conducteurs. Si la résultante est une force qui varie en raison inverse du carré de la distance, que l'on nomme V la fonction potentielle et qu'on désigne par N la normale à l'élément ω, on aura :

$$R = -\frac{dV}{dN};$$

par conséquent le flux d'électricité pendant un temps infiniment court sera représenté par :

$$-k\omega\frac{dV}{dN}dt.$$

Si le flux est constant, comme cela a lieu dans l'état permanent, cette expression sera indépendante du temps et l'on aura :

$$k\omega\frac{dV}{dN} = \text{const.}, \text{ d'où}$$

$$\frac{d^2V}{dN^2} = 0.$$

en supposant toujours la section du conducteur constante.

Or, cette relation coïncide avec celle que l'on déduisait des théories de Ohm :

$$\frac{d^2u}{dx^2} = 0.$$

Si l'on convient de regarder la tension comme n'étant autre chose que la fonction potentielle, tous les résultats auxquels Ohm et, plus tard, Kirchhoff et Smaasen sont arrivés en partant des mêmes hypothèses, se trouvent désormais en accord parfait avec les principes connus de l'électricité statique, et notamment avec les lois de Coulomb. Toute difficulté est levée par une nou-

velle définition de la tension, c'est-à-dire que tout se réduit à une question de mots.

Dans la suite de cette étude, nous emploierons donc indifféremment la tension u ou la fonction potentielle V dans nos formules, suivant la commodité des démonstrations.

DE L'INTENSITÉ DU COURANT DANS UN CONDUCTEUR LINÉAIRE

L'équation différentielle du mouvement électrique dans l'état permanent étant, d'après Ohm, dans un conducteur linéaire de section constante :

$$(1) \ldots \frac{d^2u}{dx^2} = 0.$$

on en déduit :

$$(2) \ldots \frac{du}{dx} = \text{const.}$$

et cette équation nous dit que l'intensité du courant est constante. En effet, l'*intensité* du courant n'est autre chose que la quantité d'électricité qui passe dans l'unité de temps à travers la section du conducteur, et il est facile d'en donner l'expression théorique. Si l'on prend de part et d'autre d'une section du conducteur deux molécules m, m', dont les tensions sont u, u', on aura, en désignant par Δx la différence de leurs abscisses :

$$u' = u + \frac{du}{dx}\Delta x + \frac{d^2u}{dx^2}(\Delta x)^2.$$

Or le dernier terme s'annule en vertu de (1) ; on aura donc simplement :

$$u - u' = -\frac{du}{dx}\Delta x.$$

Maintenant, dans l'hypothèse de Ohm, la quantité d'électricité qui va de m à m' est proportionnelle à la différence des tensions $u - u'$, et en raison inverse de la distance δ des deux molécules, elle est donc proportionnelle à $-\frac{du}{dx}\frac{\Delta x}{\delta}$; or Δx étant la projection de δ sur l'axe des x, le rapport $\frac{\Delta x}{\delta}$ représente une constante qui dépend de la situation relative des points m, m', et si l'on fait la somme des quantités d'électricité qui, dans un temps très-court, passent d'une molécule quelconque à une autre située du côté opposé de la section ω, on trouve une expression de la forme :

$$(3) \ldots i = -k\omega\frac{du}{dx}.$$

C'est l'expression de l'intensité i du courant, et l'équation (2) nous apprend

qu'elle est égale à une constante, c'est-à-dire que l'intensité du courant est la même dans tous les points de circuit.

La loi de la distribution des tensions se déduit facilement de ce qui précède. En effet, l'intégration de l'équation différentielle (3) donne immédiatement :

$$u = -\frac{x}{k\omega} i + \text{const.}$$

ou bien :

$$u = m + nx$$

en désignant par m, n, deux constantes. On voit que la courbe des tensions est une ligne droite, et que m représente la tension u_0 qui existe à l'origine des coordonnées ($x = 0$). La tension augmente en raison directe de la longueur x.

Si l'on pose $\frac{x}{k\omega} = \lambda$, λ étant la résistance du fil de longueur x, il vient :

$$u = -\lambda i + u_0,$$

et comme d'ailleurs l'intensité d'un courant, d'après les lois expérimentales de Pouillet, est égale à $\frac{A}{L}$, A étant la force électromotrice et L la longueur totale du circuit, on a :

$$u = -\frac{A}{L}\lambda + u_0. \qquad (4)$$

Si l'on suppose que le point à partir duquel on commence à compter la longueur du fil communique avec le sol, on a $u_0 = 0$, d'où :

$$u = -\frac{A}{L}\lambda,$$

de sorte que les tensions croissent en progression arithmétique dont la raison est la résistance de l'unité de longueur du fil. Cette loi a été complétement vérifiée par Kohlrausch.

L'équation (4) s'écrira dans la théorie de Kirchhoff :

$$V = -\frac{A}{L}\lambda + V_0.$$

et l'intensité du courant peut se représenter par la formule :

$$i = -\frac{V - V_0}{\lambda},$$

V, V_0 étant les valeurs du potentiel aux deux extrémités du fil de résistance λ.

CIRCUITS COMPLEXES. — Considérons un circuit hétérogène formé de deux fils, A B C (k, ω, λ) et A D C (k', ω', λ'), dont les extrémités sont réunies en A et en B. Supposons qu'il n'y ait de force électromotrice qu'en A. Dans le premier fil A C B, on a :

$$- k\omega \frac{du}{dx} = C,$$

le courant étant supposé se propager de A vers B, et la distance x étant comptée à partir de A. Dans le second fil B D A, on a de même :

$$- k'\omega' \frac{du}{dx} = C'.$$

Si l'on considère une tranche infiniment petite B, on voit qu'elle reçoit du fil A C B dans le temps dt la quantité d'électricité :

$$- k\omega \frac{du}{dx}\, dt = C dt;$$

elle envoie dans le même temps au fil B D A la quantité :

$$- k'\omega' \frac{du}{dx}\, dt = C' dt.$$

La distribution étant uniforme de part et d'autre de B, on a $C dt = C' dt$, d'où $C = C'$.

D'un autre côté, dans le premier fil A C B, on a la relation $u = m + nx$, qui donne pour la tension en B... $u = m + nl$ en faisant $AB = l$. Il s'ensuit que la tension près de A sur le fil B D A est $m + nl + n'l'$ en prenant $BA = l'$. Or la différence des tensions de part et d'autre de A représente la force électromotrice a qui existe en A, on a donc par hypothèse :

$$m - (m + nl + n'l') = a,$$

ou bien :

$$(1) \qquad - (nl + n'l') = a.$$

Dans le premier fil, on a $\frac{du}{dx} = n$; dans le second $\frac{du'}{dx} = n'$; il s'ensuit que les intensités dans les deux fils sont $- k\omega n$, $- k'\omega' n'$; et puisqu'elles sont égales ($C = C'$), on a :

$$- I = k\omega n = k'\omega' n',$$

et en vertu de la relation (1) :

$$(2)\ldots \qquad I = \frac{a}{\frac{l}{k\omega} + \frac{l'}{k'\omega'}},$$

ou bien en désignant par λ, λ' les résistances des deux fils :

$$I = \frac{a}{\lambda + \lambda'}.$$

Considérons encore un circuit formé de trois fils. Soient $AB(k\omega)$, $BC(k'\omega')$, $CA(k''\omega'')$ les trois conducteurs de longueur l, l', l''. S'il y a aux sommets A, B, C, des forces électromotrices et si l'on admet qu'elles sont respectivement égales aux différences constantes a, a', a'' des tensions de deux molécules situées de part et d'autre de chaque sommet, on aura, quand l'état du circuit sera devenu permanent :

$$(3)\ldots \qquad k\omega \frac{du}{dx} = k'\omega' \frac{du'}{dx} = k''\omega'' \frac{du''}{dx}.$$

Dans chacun des fils, la distribution des tensions satisfait à la relation $u = m + nx$, de sorte que, à l'extrémité B du fil AB, la tension sera $m + nl$; au commencement du fil Bl elle sera $a' + m + nl$, et à l'extrémité C du même fil $a' + m + nl + n'l'$; de même à l'extrémité A du fil CA elle sera :

$$a' + a'' + m + nl + n'l' + n''l'',$$

et au commencement du fil A :

$$a + a' + a'' + m + nl + n'l' + n''l''$$

Cette quantité devant être égale à m, il vient :

$$a + a' + a'' + nl + n'l' + n''l'' = 0.$$

Et comme, en vertu de (3), nous avons :

$$k\omega n = k'\omega' n' = k''\omega'' n'' = -1,$$

on trouve finalement :

$$I = \frac{a + a' + a''}{\frac{l}{k\omega} + \frac{l'}{k'\omega'} + \frac{l''}{k''\omega''}},$$

ou bien, en désignant par λ, λ', λ'' les résistances des trois fils :

$$I = \frac{a + a' + a''}{\lambda + \lambda + \lambda''}.$$

En généralisant cette formule, on trouve, pour un circuit fermé que parcourt le même courant I :

$$I = \frac{\sum a}{\sum \lambda}.$$

POINTS DE CONCOURS. — Lorsque plusieurs fils se croisent en un même point P, il est clair que la quantité totale d'électricité qui part de ce point doit être égale à celle qui arrive au même point ; par conséquent, la somme des intensités des courants qui aboutissent à P doit être égale à la somme des intensités des courants qui partent de P, quel que soit d'ailleurs le nombre des uns et des autres. Supposons, par exemple, qu'un seul courant I arrive en P et s'y divise en deux courants I_1, I_2, on aura :

$$I = I_1 + I_2.$$

Si donc on convient de prendre avec le signe positif les intensités des courants qui arrivent en P, et avec le signe négatif celles des courants qui partent de P, on aura, pour le point de concours :

$$\sum I = 0.$$

Ce théorème de Kirchhoff est complété par le suivant, qui est relatif aux courants fermés.

FIGURES FERMÉES. — Lorsque plusieurs fils de longueur l_1, l_2, $l_3 \ldots$, dont les résistances sont λ_1, λ_2, $\lambda_3 \ldots$, et dans lesquels passent les courants I_1, I_2, $I_3 \ldots$, constituent un circuit fermé (qui peut faire partie d'un système plus compliqué), on a toujours :

$$\sum I . \lambda = \sum A,$$

en désignant par A_1, $A_2 \ldots$, les forces électromotrices qui peuvent exister en divers points du circuit en question.

Pour démontrer ce théorème, il suffit de remarquer que les tensions $u_m^{(0)}$, $u_m^{(1)}$, qui existent aux deux extrémités de chaque fil λ_m satisfont à la relation :

$$u_m^{(0)} - u_m^{(1)} = I_m . \lambda_m$$

et que les différences des tensions de part et d'autre des points de jonction sont égales aux forces électromotrices, d'où :

$$u_{m+1}^{(0)} - u_m^{(1)} = A_m.$$

En ajoutant ces équations, on trouve :

$$\sum I . \lambda = \sum A.$$

Il faut ici prendre avec le signe positif les forces et les intensités des courants qui marchent dans le sens où l'on compte les points 1, 2, 3..., et avec le signe négatif les courants qui marchent en sens contraire.

COURANTS DÉRIVÉS. — Les deux formules que nous venons d'établir :

$$\sum I = 0 \;\ldots\ldots\ldots \text{ pour les points de concours,}$$

$$\sum I.\lambda = \sum A \ldots \text{ pour les circuits fermés,}$$

permettent de résoudre très-simplement beaucoup de problèmes qui se présentent dans l'étude des courants des piles, et en particulier les problèmes relatifs aux courants dérivés.

Ouvrons le circuit d'une pile, dont la résistance est λ et la force électromotrice A, et mettons les extrémités libres des fils λ en communication avec les extrémités respectives de n fils dont les résistances sont $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$; nous aurons n courants dérivés dont les intensités seront $I_1, I_2, \ldots I_n$. Pour chacun des deux points de jonction des n fils dérivés avec le fil principal, la formule $\sum I = 0$ donne (en attribuant le signe négatif à l'intensité I du courant principal) :

$$(1)\ldots \qquad I = I_1 + I_2 + \ldots + I_n.$$

Pour chacun des circuits fermés que forme le fil principal avec l'un quelconque des fils dérivés, la seconde formule donne :

$$\begin{aligned} I\lambda + I_1\lambda_1 &= A \\ I\lambda + I_2\lambda_2 &= A \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ I\lambda + I_n\lambda_n &= A \end{aligned}$$

d'où l'on tire :

$$(2)\ldots \qquad A - I\lambda = I_1\lambda_1 = I_2\lambda_2 = \ldots = I_n\lambda_n.$$

Or l'égalité des produits $I_1\lambda_1$, $I_2\lambda_2, \ldots$ nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} I &= I_1\lambda_1 . \frac{1}{\lambda_1} + I_2\lambda_2 \frac{1}{\lambda_2} + \ldots I_n\lambda_n . \frac{1}{\lambda_n} \\ &= I_1\lambda_1 \sum \frac{1}{\lambda_n} = I_2\lambda_2 \sum \frac{1}{\lambda_n} = \ldots \\ &= (A - I\lambda) \sum \frac{1}{\lambda_n} \end{aligned}$$

d'où enfin :

$$I = \frac{A . \sum \frac{1}{\lambda_n}}{1 + \lambda \sum \frac{1}{\lambda_n}}$$

$$I_1 = \frac{I \cdot \frac{1}{\lambda_1}}{\sum \frac{1}{\lambda_n}} = \frac{A \cdot \frac{1}{\lambda_1}}{1 + \lambda \sum \frac{1}{\lambda_n}}$$

$$I_2 = \frac{I \cdot \frac{1}{\lambda_2}}{\sum \frac{1}{\lambda_n}} = \frac{A \cdot \frac{1}{\lambda_2}}{1 + \lambda \sum \frac{1}{\lambda_n}}$$

etc., etc.

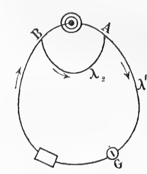
Pour une bifurcation ($n = 2$), on aurait :

$$I = \frac{A(\lambda_1 + \lambda_2)}{\lambda_1\lambda_2 + \lambda(\lambda_1 + \lambda_2)}$$

$$I_1 = \frac{A \cdot \lambda_2}{\lambda_1\lambda_2 + \lambda(\lambda_1 + \lambda_2)}$$

$$I_2 = \frac{A \cdot \lambda_1}{\lambda_1\lambda_2 + \lambda(\lambda_1 + \lambda_2)}$$

d'où l'on voit que l'intensité dans chacune des deux branches est proportionnelle à la résistance de l'autre branche.



Méthode de M. Mouton.

Voici l'application de ces formules à la détermination de la résistance intérieure d'une pile par le procédé de M. Mouton. Supposons que λ représente la résistance de la pile, λ' celle d'un circuit renfermant un galvanomètre et un rhéostat ; on aura d'abord simplement

$$I_1 = \frac{A}{\lambda + \lambda'}.$$

En ajoutant le fil dérivé λ_2, on diminue l'intensité indiquée par le galvanomètre, mais on la ramène à sa valeur primitive en diminuant le fil du rhéostat, de manière que λ' devienne λ_1, et l'on a, comme ci-dessus :

$$I_1 = \frac{A \cdot \lambda_2}{\lambda_1\lambda_2 + \lambda(\lambda_1 + \lambda_2)}.$$

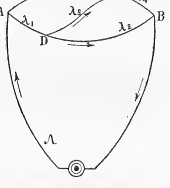
En égalant les deux expressions de I_1, il vient :

$$\lambda = \lambda_2 \frac{\lambda' - \lambda_1}{\lambda_1}.$$

Pour avoir λ, il suffit donc de connaître les résistances λ', λ_1 et λ_2.

Nous prendrons pour second exemple de l'application des deux théorèmes l'expérience du « pont de Wheatstone ». Un fil se bifurque en A, et les deux

branches se rejoignent de nouveau en B ; elles sont en outre réunies par un pont, c'est-à-dire par un fil intermédiaire C D. Soient λ_1, λ_2 les résistances des sections A D, D B de la branche A D B, λ_3, λ_4 les résistances des sections A C, C B de la branche A C B, λ_5 la résistance du pont C D, et Λ celle de la partie non bifurquée, dans laquelle se trouve intercalée la pile. Soient enfin i_1, i_2, i_3, i_4, i_5 I, les intensités du courant dans les sections considérées.



Pont de Wheatstone.

La formule $\sum I = 0$ donne, pour les points A et B :

$$(1)\dots \quad I = i_1 + i_3, \qquad I = i_2 + i_4,$$

et pour les points D et C :

$$(2)\dots \quad i_1 = i_2 + i_5, \qquad i_4 = i_3 + i_5.$$

La formule $\sum I\lambda = \sum A$, relative aux circuits fermés, peut s'appliquer d'abord aux deux circuits que le fil principal forme, soit avec la branche A D B, soit avec A C B ; elle donne, dans ces deux cas :

$$(3)\dots \quad \begin{cases} I\Lambda + i_1\lambda_1 + i_2\lambda_2 = A \\ I\Lambda + i_3\lambda_3 + i_4\lambda_4 = A \end{cases}.$$

Appliquée aux circuits A D C et D C B, qui ne renferment pas de force électromotrice, elle donne respectivement :

$$(4)\dots \quad \begin{cases} i_1\lambda_1 + i_5\lambda_5 - i_3\lambda_3 = 0 \\ i_5\lambda_5 + i_4\lambda_4 - i_2\lambda_2 = 0 \end{cases}$$

Ces huit équations sont plus que suffisantes pour déterminer les six inconnues $i_1, i_2, \dots, I$. Elles montrent tout d'abord que le courant i_5 qui traverse le pont C D peut s'annuler ; en effet, si l'on fait par hypothèse $i_5 = 0$, on a, par les relations (2) :

$$i_1 = i_2, \qquad i_3 = i_4,$$

et par les relations (4) :

$$i_1\lambda_1 = i_3\lambda_3, \qquad i_2\lambda_2 = i_4\lambda_4$$

On tire de là :

$$(5)\dots \quad \lambda_1 . \lambda_4 = \lambda_2 . \lambda_3 .$$

C'est la condition nécessaire et suffisante pour que le courant s'annule dans C D. En prenant $\lambda_1 = \lambda_2$, cette condition devient :

$$\lambda_4 = \lambda_3.$$

Supposons maintenant que λ_4 représente la résistance inconnue d'un fil que l'on introduit à la place de la section CB, et qu'on fasse varier la longueur de la section AC, à l'aide d'un rhéostat, jusqu'à ce que le courant s'annule dans CD, on aura $\lambda_4 = \lambda_3$, et la résistance cherchée sera égale à celle qui est indiquée par le rhéostat. C'est la méthode employée par Wheatstone pour la mesure des résistances.

La résolution des équations ci-dessus donne d'ailleurs pour l'intensité i_5 une expression de la forme :

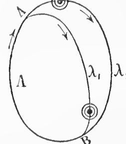
$$i_5 = \frac{A(\lambda_2\lambda_3 - \lambda_1\lambda_4)}{M}$$

d'où il suit que, pour annuler i_5, il faut faire que $\lambda_2 . \lambda_3 - \lambda_1 . \lambda_5$ s'annule.

Comme dernier exemple, nous prendrons la méthode de Poggendorff pour la mesure des forces électromotrices. On place deux éléments, qui ont les forces électromotrices A_1, A_2, dans les deux branches λ_1, λ_2 d'une bifurcation, tandis qu'il n'y a pas de force électromotrice dans le fil principal Λ. Les intensités du courant dans les trois fils sont i_1, i_2, I. Nos formules donnent, pour les points de jonction :

$$I = i_1 + i_2$$

(en supposant que les courants i_1 i_2 sont de même sens que I). Pour les deux circuits que le fil principal forme, soit avec l'une, soit avec l'autre branche de la bifurcation, nous avons :



Méthode de Poggendorff.

$$I\Lambda + i_1\lambda_1 = A_1$$
$$I\Lambda + i_2\lambda_2 = A_2.$$

En faisant varier la résistance λ_1, on peut toujours faire que le courant s'annule dans l'autre branche λ_2; alors on a :

$$i_2 = 0, \qquad i_1 = I,$$
$$I(\Lambda + \lambda_1) = A_1,$$
$$I\Lambda = A_2,$$

et, par suite.

$$\frac{A_1}{A_2} = 1 + \frac{\lambda_1}{\Lambda}.$$

Connaissant le rapport des résistances $\lambda_1 : \Lambda$, on a donc aussi celui des forces électromotrices $A_1 : A_2$. En outre, si l'on mesure l'intensité I, on a immédiatement la valeur de A_2, et, par suite, celle de A_1.

Ces exemples suffisent pour faire comprendre l'emploi des deux formules relatives aux points de croisement et aux circuits fermés.

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES

Ohm avait publié sa théorie en 1827, et les lois qu'il avait posées avaient été vérifiées expérimentalement par Fechner, en 1831, mais par des procédés qui n'offraient pas une grande précision. En 1838, M. Pouillet retrouva les lois de Ohm par la seule étude expérimentale des piles, et sans être guidé par des considérations théoriques ; ses expériences firent admettre les lois en question par tous les physiciens. La formule à laquelle était arrivé M. Pouillet :

$$I = \frac{\sum A}{\sum \frac{l}{k\omega}}$$

et dans laquelle $\sum A$ représente les forces électromotrices, coïncide avec la formule de Ohm, si l'on veut admettre que les forces électromotrices qui existent dans les divers points du circuit sont précisément égales aux différences de tension que l'on rencontre dans les mêmes points. C'est là ce qu'il importait de vérifier directement, et c'est ce qu'a fait Kohlrausch, en 1849. Ce physicien constata encore, ce qui n'était pas moins important, que la loi de la distribution des tensions dans les conducteurs était précisément celle donnée par Ohm.

Pour vérifier que la différence des tensions aux deux extrémités d'une pile était proportionnelle à la force électromotrice, Kohlrausch mesurait d'abord celle-ci par la méthode Wheatstone. Puis, après avoir fermé quelque temps le circuit, il rompait brusquement l'électrode et faisait communiquer les deux fils avec les deux plateaux d'un condensateur. Ceux-ci se chargent de quantités d'électricité proportionnelles aux tensions. En séparant ensuite les plateaux, on peut, avec un électromètre, mesurer leurs densités électriques.

Voici un tableau comparatif des tensions mesurées et des forces électromotrices pour différents éléments.

	Force électro-motrice	Différence de tensions.
1° *Zinc.* Sulfate de zinc, acide nitrique de 1.357....................	28.22	28.22
2° — — acide nitrique de 1.213. Platine...........	28.43	27.71
3° — — acide nitrique de 1.213. Charbon..........	26.29	26.15
4° — — sulfate de cuivre. Cuivre..................	18.83	18.88
5° *Argent.* Cyanure de potassium, sel marin, sulfate de cuivre, cuivre.	14.08	14.17

Kohlrausch a montré ensuite que la loi des tensions, contenue dans la for-

mule $u = m + nx$, se vérifiait complétement. A cet effet, il enroulait en zigzag un fil très-long et très-fin sur un cadre de bois. Un de ses points était mis en communication avec le sol; si l'on mesurait les tensions à des distances marquées à partir de ce point, on avait $m = 0$ et $u = \pm nx$, le signe + convenant au cas où les x étaient comptés en sens inverse du courant, et le signe — dans le sens de ce dernier. L'expérience montra qu'à des distances égales mesurées des deux côtés du point communiquant avec le sol, les tensions de signes contraires étaient égales. Enfin l'accroissement des tensions a toujours été proportionnel à la distance.

Kohlrausch a vérifié de la même manière l'influence de la nature du fil. Il a cherché enfin si la tension en un point quelconque du circuit satisfait à la formule

$$u = A \frac{\lambda}{L},$$

qui, ainsi qu'on l'a vu, peut être substituée à la première.

Un élément de Daniell étant fermé par le fil en zigzag, on faisait communiquer avec le sol l'extrémité du fil voisin du zinc.

Or, voici la comparaison entre les nombres observés et les nombres calculés :

VALEURS DE λ.	VALEURS DE u. Observées.	Calculées.
118.5	0.85	0.93
237.0	1.81	1.86
355.5	2.69	2.80
474.0	3.70	3.73
610.3	5.03	4.80
745.3	5.99	5.86
879.0	6.93	6.91
1014.0	7.96	7.98

Les formules de Ohm sont donc vérifiées par l'expérience de la façon la plus satisfaisante. Mais ce qui est venu donner une nouvelle force aux idées de Ohm, c'est la théorie complète de la propagation de l'électricité dans les corps à deux ou trois dimensions, par Kirchhoff et Smaasen, théorie qui conduit à des résultats en tous points conformes à l'expérience.

SURFACES. — Nous ne ferons qu'indiquer en quelques lignes l'application de la théorie de Ohm à la recherche de la distribution des tensions dans les surfaces planes.

Considérons une plaque d'épaisseur infiniment petite ε et admettons qu'un électrode soit mis en contact avec celle-ci en un point quelconque A. Le fluide électrique fourni par l'électrode se répandra évidemment d'une façon uni-

forme tout autour du point de contact. Si l'on nomme u la tension à un moment donné sur une circonférence de cercle s, de rayon r, la quantité de flux qui, dans l'unité de temps, s'écoulera par la facette εds normale à r sera, d'après la théorie de Ohm,

$$- k\varepsilon . ds \frac{du}{dr},$$

et celle qui s'écoule par la circonférence entière sera, par conséquent,

$$- k\varepsilon . 2 r\pi . \frac{du}{dr},$$

puisque $s = 2 r\pi$. En nommant E la quantité d'électricité fournie par l'électrode dans l'unité de temps, on aura donc :

$$\mathrm{E} = - 2\pi k\varepsilon . r \frac{du}{dr}$$

et en intégrant, il vient :

$$2\pi k\varepsilon . u = \mathrm{C} - \mathrm{E} . \log r.$$

Supposons maintenant que sur la plaque il existe un nombre n d'électrodes $\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \ldots . \mathrm{A}_n$ d'intensité $\mathrm{E}_1, \mathrm{E}_2, \ldots \mathrm{E}_n$. Si l'on considère un point situé à des distances respectives $r_1, r_2, \ldots . r_n$, il y aurait autant d'équations (1) que le point recevrait séparément du fluide des centres $\mathrm{A}_1 \ldots \mathrm{A}_n$. Si donc ces électrodes amènent simultanément des flux électriques, la tension résultante au point considéré sera donnée par la formule

$$2\pi k\varepsilon . u = \mathrm{C} - \mathrm{E}_1 \log r_1 - \mathrm{E}_2 \log r_2 \ldots - \mathrm{E}_n \log r_n,$$

avec l'équation de condition

$$\mathrm{E}_1 + \mathrm{E}_2 + \ldots \mathrm{E}_n = 0$$

qui exprime que l'écoulement est constant.

Dans le cas de deux électrodes, les équations précédentes se réduisent à

$$\mathrm{E}_1 + \mathrm{E}_2 = 0$$

$$2\pi k\varepsilon . u = \mathrm{C} + \mathrm{E}_1 . \log \frac{r_2}{r_1},$$

et les courbes d'égale tension ($u =$ const.) ont pour équation :

$$\frac{r_2}{r_1} = \text{const.}$$

M. Kirchhoff a vérifié expérimentalement ces relations en mesurant les tensions sur une plaque de cuivre.

TRAVAIL DES FORCES SUR L'ÉLECTRICITÉ QUI SE MEUT DANS UN CONDUCTEUR LINÉAIRE

Soit dq une masse infiniment petite d'électricité qui se meut suivant une droite perpendiculaire à la section ω sous l'influence de l'électricité isolée à la surface du conducteur et agissant en raison inverse du carré de la distance. V étant le potentiel, la force résultante est représentée par $-\frac{dV}{dx}$, le travail élémentaire sera donc $-dq.\frac{dV}{dx}dx$, pour un déplacement dx. Le travail correspondant à un déplacement fini $(x - x_0)$ sera :

$$-dq\int_{x_0}^{x_1}\frac{dV}{dx}dx = -dq(V_1 - V_0).$$

Si dq est la quantité infiniment petite passant par la section $d\omega$, la somme des travaux correspondants à l'électricité qui passe dans le même temps par la section ω sera, en supposant que le potentiel reste constant pour un point quelconque de cette section : $-q\ (V_1 - V_0)$. Tel est le travail des forces qui agissent dans l'intervalle considéré $(x - x_0)$, s'il ne se produit dans cet espace ni action chimique, ni action mécanique, ni action inductrice, et s'il n'existe pas de force électromotrice. Cette expression du travail est, comme on sait, égale à l'accroissement de la somme des forces vives. Si l'on suppose négligeable la masse et la force vive des fluides électriques, il ne reste, comme correspondante à cette somme de forces vives, que la chaleur dégagée dans l'espace considéré. Soit Q cette quantité de chaleur, E l'équivalent mécanique de la chaleur, on aura :

$$-q(V_1 - V_0) = Q.E.$$

Si l'on remarque que q n'est autre que la quantité totale d'électricité qui passe par la section ω dans l'unité de temps, c'est-à-dire l'intensité du courant i, et si l'on se reporte à la valeur de cette intensité

$$i = -\frac{V_1 - V_0}{\lambda},$$

il viendra, en remplaçant q par i et $-(V_1 - V_0)$ par la valeur que l'on déduit de la dernière relation, c'est-à-dire par $i\lambda$,

$$QE = i^2.\lambda.$$

C'est la loi de Joule : la chaleur dégagée Q est proportionnelle au carré de l'intensité i et à la résistance λ du circuit. En déduisant la valeur de la con-

stante E de la mesure directe de la quantité de chaleur Q dégagée par un courant d'intensité i, la résistance étant λ, Quintus-Icilius a trouvé $E = 392$ au lieu de 425. Mais si l'on considère tous les éléments que ce physicien a dû préalablement déterminer, la différence entre les deux résultats n'excède pas les limites d'incertitude des expériences. — La formule (6) établie à l'aide de considérations purement théoriques en partant de la formule de Ohm, peut donc être regardée comme une nouvelle forme de la loi de propagation de l'électricité dans les conducteurs parfaits, et peut être substituée à la loi d'Ohm. Le théorème de Joule peut encore être présenté sous une autre forme commode. On sait, en effet, que la force électromotrice A d'un courant est liée à l'intensité par la relation $A = i.\lambda$; on aura donc

$$QE = A.i$$

ou bien

$$H = A.i$$

en nommant H l'énergie mécanique équivalente à la chaleur dégagée.

DISTRIBUTION DE LA TEMPÉRATURE DANS UN CONDUCTEUR HOMOGÈNE TRAVERSÉ PAR UN COURANT

Puisqu'il se dégage, ainsi que nous venons de le montrer, dans une tranche quelconque d'un conducteur homogène, une quantité de chaleur proportionnelle au carré de l'intensité du courant électrique et à la résistance de la tranche, il est intéressant de déterminer la loi de distribution de la chaleur dans un tel conducteur. Cette recherche sera importante, car elle permettra de voir comment varie cette distribution lorsqu'on l'étudiera dans les conducteurs hétérogènes traversés par des courants électriques.

L'équation différentielle s'établit comme dans la théorie de la chaleur. — Supposons les deux extrémités du fil traversé par le courant maintenues à une température constante, qui sera, pour simplifier, celle de l'*enceinte*. Soit x la distance, positive ou *négative*, d'une section du fil au point milieu de ce fil, u l'excès de température de cette section, s son aire, p son périmètre, k la conductibilité calorifique de l'intérieur, et h la conductibilité extérieure du fil. Pendant un temps infiniment court dt, il passe par la section dont l'abscisse est x une quantité de chaleur égale, ainsi qu'il est facile de le voir, à $-ks\frac{du}{dx}dt$, et par la section dont l'abscisse est $x + dx$, une quantité de chaleur égale à

$$-ks\left(\frac{du}{dx} + \frac{d^2u}{dx^2}dx\right)dt.$$

la différence de ces deux quantités, qui s'ajoute à l'excès de température u, est donc

$$ks \frac{d^2 u}{dx^2} dt.$$

La tranche comprise entre ces deux sections perd en même temps, par conductibilité extérieure, une quantité de chaleur égale à $hpudxdt$, et le courant électrique dégage dans cette tranche une quantité de chaleur proportionnelle au carré de son intensité et à la résistance de la tranche, égale par conséquent à $\frac{\mu I^2 dxdt}{\gamma s}$, M étant une constante, γ la conductibilité électrique du fil, et I son intensité. L'équation différentielle de la propagation sera donc, en supprimant le facteur $dxdt$,

$$ks \frac{d^2 u}{dx^2} - hpu + \frac{\mu I^2}{\gamma s} = 0.$$

Si l'on pose :

$$u = v + \frac{\mu I^2}{hp\gamma s},$$

et que l'on remarque que $\frac{\mu I^2}{hp\gamma s} =$ const., l'équation diffrentielle devient :

$$\frac{d^2 v}{dx^2} - \frac{hpv}{ks} = 0,$$

dont l'intégrale générale est, comme l'on sait :

$$v = Me^{ax} + Ne^{-ax},$$

en posant :

$$a^2 = \frac{hp}{ks}.$$

On a donc :

$$u = \frac{\mu I^2}{hp\gamma s} + Me^{ax} + Ne^{-ax}.$$

Puisque, aux deux extrémités du fil, la température est égale à celle du milieu ambiant, on a $u = 0$, pour $x = \pm l$, d'où les équations de condition :

$$0 = \frac{\mu I^2}{hp\gamma s} + Me^{al} + Ne^{-al}, \qquad 0 = \frac{\mu I^2}{hp\gamma s} + Me^{-al} + Ne^{al};$$

Substituant les valeurs de M et N que l'on tire de ces deux relations, on a généralement :

$$u = \frac{\mu I^2}{hp\gamma s}\left(1 - \frac{e^{ax} + e^{-ax}}{e^{al} + e^{-al}}\right)$$

Telle est la loi de la distribution de la chaleur dans un fil homogène traversé par un courant électrique d'intensité constante.

II

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES CONDUCTEURS MÉDIOCRES

ÉTAT PERMANENT

Les recherches les plus importantes sur la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres sont dues à M. Gaugain (1). Ce physicien employait comme conducteurs des fils de coton, des rubans de soie, des colonnes d'huile. Les lois de la propagation dans les conducteurs médiocres étaient importantes à déterminer, car elles permettaient de vérifier les lois de Ohm dans le cas où l'on tient compte de la perte de l'électricité par l'air, vérification qui ne pourrait être faite avec les conducteurs métalliques. Quant à la loi des tensions, lorsque M. Gaugain dit : « qu'il est presque impossible de déterminer expérimentalement l'état des tensions dans les circuits métalliques », il ne songe pas aux recherches si concluantes de Kohlrausch qui datent de 1839, ni aux recherches théoriques et expérimentales de Kirchhoff publiées en 1845 sur l'état de tension dans les plaques circulaires, de Quincke en 1856 dans les plaques carrées, de Smaasen enfin dans les conducteurs à trois dimensions. Ce sont ces vérifications successives qui ont fait admettre les lois de Ohm. Si l'on n'avait eu que la formule qui donne l'intensité d'un courant dans les conducteurs métalliques en fonction de la résistance et d'un facteur constant, formule qui se vérifiait par les expériences de Pouillet, les lois de Ohm seraient encore à démontrer, et on peut douter que la vérification de la loi des tensions dans les conducteurs médiocres faite par M. Gaugain eût été considérée comme suffisante pour admettre cette loi dans des circuits métalliques, et, par suite, toute la théorie de Ohm.

Quoi qu'il en soit, voici la marche suivie par cet auteur quand on a négligé la perte par l'air. Une des extrémités du conducteur dont on voulait déterminer la conductibilité était mise en communication avec le sol, et l'autre avec un électroscope à feuilles d'or.

On employait la *méthode des durées d'ecoulement* ; dans cette méthode, on charge l'électroscope, et l'on amène les feuilles dans une position déterminée. Les feuilles se rapprochent graduellement et prennent, au bout d'un certain temps, que l'on note, une seconde position.

Si l'on désigne par Q la quantité d'électricité dont la disparition produit

(1) *Annales de physique et de chimie* (3), t. LIX, 1860.

le changement de position des feuilles d'or dans un temps t, il est clair que $\frac{Q}{t}$ représentera la quantité enlevée dans l'unité de temps, soit par le conducteur, soit par les autres causes de déperdition.

En enlevant le conducteur, chargeant de nouveau l'électroscope et observant le nombre de secondes T que mettent les feuilles d'or pour repasser de la première position à la seconde, $\frac{Q}{T}$ représentera la quantité d'électricité qui se perd dans l'unité de temps par suite d'un isolement imparfait, et par suite $\frac{Q}{t} - \frac{Q}{T}$ représente la valeur du flux électrique qui s'écoule par le conducteur dans l'unité de temps. La résistance étant inversement proportionnelle au flux électrique, aura pour valeur $\frac{T\,t}{T - t}$, qui se réduit sensiblement à t quand l'air est sec et la conductibilité très-grande, t étant alors négligeable par rapport à T.

La seconde méthode suivie par M. Gaugain est ce qu'il a nommé la *méthode des décharges*. Une des extrémités du conducteur dont on veut mesurer la résistance communique avec un *électroscope à décharges*: c'est un électroscope à feuilles d'or, muni d'une boule de cuivre placée près des feuilles et communiquant avec le sol ; l'écartement des feuilles d'or ne peut donc dépasser une certaine limite sans que l'appareil se décharge, et quand l'électroscope est en rapport avec une source constante, on obtient une série de décharges successives. L'autre extrémité du conducteur est en rapport avec un électroscope à cadran, maintenu à un degré de tension constant; pour cela, il suffit de toucher cet électroscope avec une aiguille isolée que l'on charge en la mettant en contact avec un électrophore.

La quantité d'électricité qui traverse le conducteur étant proportionnelle au nombre de décharges que l'on mesure dans un temps donné, on peut ainsi comparer la résistance des deux conducteurs.

Par l'un ou l'autre de ces procédés, M. Gaugain a vérifié que la loi des longueurs, des sections et des tensions s'appliquait aux conducteurs médiocres dans l'état permanent.

Ces vérifications étaient d'autant plus importantes dans le cas des conducteurs médiocres que, Kirchhoff n'ayant pas étudié leur conductibilité pour l'électricité, la théorie de Ohm, satisfaisante pour les métaux, pouvait être mise en doute pour les nouveaux circuits.

La loi de la longueur est immédiatement donnée par les expériences de M. Gaugain.

A cet effet, il déterminait le nombre de décharges que deux fils de coton

de longueur différente et de même section pouvaient transmettre en trois minutes, lorsque la communication entre l'électroscope à décharge et l'électroscope à cadran était établie avec un seul fil ou avec deux. Une moyenne de vingt expériences lui a donné en moyenne 25.45 décharges en trois minutes avec un seul fil de $1^m.54$, et 25.50 décharges avec deux fils ayant chacun $3^m.28$ de longueur. Ainsi la même quantité d'électricité est transmise avec un seul fil de longueur simple ou avec deux fils de longueur double; donc, les sections restant les mêmes, le flux transmis est en raison inverse de la longueur.

Voici comment M. Gaugain a constaté, par la méthode des décharges, que le flux d'électricité est proportionnel à la différence des tensions qui existent aux deux extrémités du conducteur, ou simplement à la tension de la source, si l'une des extrémités est en communication avec la terre. Il comptait le nombre de décharges dans deux séries d'expériences. Dans la première, deux fils égaux et parallèles établissaient la communication avec l'électroscope à cadran ayant une tension T, et dans la seconde série un seul fil, la tension étant 2 T. Si le nombre des décharges est le même dans les deux cas, on peut en conclure que le flux d'électricité est proportionnel à la tension de la source, puisqu'il est déjà proportionnel au nombre des fils. Or, dans quatre expériences, faites avec un seul fil, pour une certaine tension, la moyenne du nombre de décharges en trois minutes a été de 125, et dans trois autres, avec deux fils, la tension étant moitié, le nombre moyen de décharges que l'on a compté s'est élevé à 128, nombres sensiblement les mêmes.

La loi de la section se démontre d'une manière analogue; on trouve que le flux qui traverse les fils est *proportionnel à leur section*. Il faut citer à ce sujet une expérience qui prouve que les réactions mutuelles des fils en présence n'ont aucune influence sur la propagation de l'électricité : 9 fils fins de coton, de $0^m.60$ de longueur, réunis en faisceau, ont donné 41.4 décharges en trois minutes, et 42.2 décharges lorsqu'ils étaient placés à $0^m.10$ de distance les uns des autres ; le résultat a donc été le même dans les deux cas.

En résumé, les expériences de M. Gaugain ont prouvé que les lois de Ohm s'appliquent parfaitement aux conducteurs médiocres. Mais elles prouvent aussi, comme nous allons le voir, que l'hypothèse des tensions existant dans l'intérieur des conducteurs n'est pas soutenable.

A ce propos, M. Gaugain introduit sans nécessité les expressions de *charge statique* et de *charge dynamique*. Supposons d'abord que le fil soit, par l'une de ses extrémités, en communication avec le sol, et par l'autre avec une source électrique ; d'après la théorie de Ohm, confirmée par les expériences, les tensions qui s'établiront le long du fil seront représentées par les ordonnées d'une droite qui coupe le fil au point où il touche le sol ; la charge

du fil sera égale à l'aire du triangle que cette droite forme avec la tension extrême et la ligne des abscisses (la longueur du fil). C'est cette charge que M. Gaugain appelle *charge dynamique*. Si le fil cesse d'être en communication avec le sol, tous ses points prendront la même tension, égale à la tension de la source ; la charge du fil sera, dans ce cas, représentée par le rectangle dont le triangle considéré tout à l'heure forme la moitié ; ce sera la *charge statique*, et elle sera double de la charge dynamique.

Pour obtenir la valeur de cette dernière, on met un fil de coton de $2^{m},34$ en communication avec l'électroscope à cadran et l'électroscope à décharge ; lorsque l'état permanent s'est établi, on rompt la communication avec la source électrique, au moment précis où une décharge vient de s'effectuer à l'extrémité opposée. Si on commence à compter à ce moment les décharges que l'électricité distribuée sur le fil produit en s'écoulant dans le sol, on a la charge dynamique du fil.

On peut mesurer la charge statique d'une manière analogue. Le fil étant en contact avec la source, on supprime toute communication de l'autre extrémité avec l'électroscope à décharges. Lorsque la tension est devenue la même dans le fil après un temps convenable, on supprime le contact du fil et de la source, et l'on rétablit la communication avec l'électroscope à décharges ; le nombre d'étincelles que l'on compte alors fait connaître la charge statique du fil. Celle-ci est double de la charge dynamique comme on peut le voir. M. Gaugain a obtenu, en effet, dans le cas d'une charge dynamique, 5.4 étincelles, et dans le cas d'une charge statique 11.0.

Nous venons de voir plus haut que les conducteurs conduisaient également l'électricité, qu'ils soient séparés ou réunis en faisceaux. Mesurons la charge dynamique dans les mêmes conditions. Alors que 10 fils en faisceau ont une charge dynamique représentée par 6 décharges, les mêmes fils séparés, toutes choses égales d'ailleurs, auront une charge dynamique égale à 12. Ainsi, alors que le flux électrique ne dépend que de la section du système, la charge dynamique varie avec la forme de la section, la grandeur de celle-ci restant la même. M. Gaugain a également constaté ce rôle joué par la forme de la section, en mesurant la charge d'un ruban de soie blanche, tantôt roulé en tube, tantôt développé en surface plane : la charge a varié dans le rapport de 8 à 10. « Non-seulement, dit M. Gaugain, dans son Mémoire de 1860 (1), la charge dynamique d'un conducteur peut varier avec la forme de la section, sans que la grandeur de cette section varie, on peut ajouter que la charge dynamique dépend exclusivement, comme la charge statique, de la

(1) *Mémoire sur la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres. Annales de chimie et de physique*, série 3, t. LIX.

grandeur et de la forme de la *surface extérieure* du conducteur. » Il a encore confirmé cette conclusion par d'autres expériences, qui démontrent avec évidence que la tension électrique n'existe *qu'à la surface* des conducteurs. Mais nous avons déjà vu que la difficulté qui résulte de cette remarque, au point de vue de la théorie de Ohm, disparaît dès que l'on introduit à la place de la tension le *potentiel.*

Il était intéressant de rechercher si les formules de Ohm se vérifiaient dans l'état permanent, lorsque l'on tenait compte de la perte par le contact de l'air. C'est ce qu'a fait M. Gaugain dans un second mémoire (2).

INFLUENCE DE L'ACTION DE L'AIR DANS L'ÉTAT PERMANENT

La formule générale se réduit ici $\left(\text{puisque dans l'état permanent } \frac{du}{dt} = 0\right)$ à :

$$k\omega\alpha \frac{d^2u}{dt} = hpu.$$

Si l'on pose

$$\frac{hp}{k\omega\alpha} = \beta^2,$$

l'intégrale de l'équation différentielle précédente sera :

$$u = Me^{\beta x} + Ne^{-\beta x}$$

Or, dans les procédés de vérification de la loi de tension, M. Gaugain ainsi que Kohlrausch ont mis constamment un point du circuit en communication avec le sol, tandis que l'autre extrémité du fil communique avec une source constante d'électricité. Supposons que l'origine des coordonnées soit mise en communication avec le sol, on a alors $u = 0$ pour $x = 0$, et si l est la longueur du circuit, a la tension constante à cette distance de l'origine des coordonnées, l'intégrale générale sera alors :

$$u = a\frac{e^{\beta x} - e^{-\beta x}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}$$

D'après cela, la tension correspondant à la distance $x = \frac{l}{2}$ sera en simplifiant :

$$u = \frac{a}{e^{\frac{\beta l}{2}} + e^{-\frac{\beta l}{2}}}$$

Telle est la formule que M. Gaugain a vérifiée expérimentalement. Il

(1) *Annales de chimie et de physique*, série 3, t. LXIII.

prenait deux conducteurs de même nature, de même section et de longueurs différentes. Il les mettait successivement en communication, par l'une de leurs extrémités, avec le sol, par l'autre avec une source constante, et déterminait la tension limite correspondante au point milieu de chacun d'eux. L'une des tensions limites ainsi obtenues permet de calculer le coefficient β, l'autre fournit une vérification de la formule. Il a opéré ainsi avec deux cordonnets de soie bien homogènes dont les longueurs étaient de 4 et de 8 mètres.

La tension de la source étant représentée par 52, M. Gaugain a trouvé que les tensions des points milieux étaient 18.7 pour le fil de 4 mètres et 9 pour le fil de 8 mètres, tandis que si l'influence de l'air eût été nulle, la tension du point milieu eût été la moitié ou 9.08, au lieu de 9 pour la tension médiane dans le fil de 8 mètres. C'est donc une vérification très-remarquable de la loi de Ohm.

PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS L'ÉTAT VARIABLE DES TENSIONS

M. Gaugain, le premier, eut le mérite d'appeler l'attention des physiciens sur ce nouveau problème, implicitement renfermé dans les formules de Ohm, mais qu'on avait négligé de traiter.

C'est au sujet de la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres, que M. Gaugain a montré que ce genre de conducteurs convenait surtout à la détermination de la grandeur du flux et de la distribution des tensions dans l'état variable. Cette détermination eût été difficile avec des circuits métalliques dont les longueurs n'auraient jamais été très considérables. Au contraire, la propagation dans les conducteurs médiocres était favorable pour la vérification des lois de Ohm dans l'état variable.

On a, sur ce sujet, des recherches théoriques de MM. Gounelle, Blavier, Lagarde, et d'autres savants.

Lorsqu'on suppose négligeable la perte par le contact de l'air, le problème se traite aisément; mais lorsque l'on veut tenir compte de cette correction, la solution devient plus difficile. C'est ce qui rend si délicate la recherche de la propagation de l'électricité pour l'état variable, dans les lignes télégraphiques; les longueurs étant ici considérables, on peut aborder cette recherche; mais il est impossible de négliger la perte due à l'action de l'air, ce qui rend la solution moins nette.

La tension dans l'état variable, lorsqu'on suppose nulle l'action de l'air, soit $h = 0$, est donnée par la formule générale (1) qui se réduit à :

$$k\omega\alpha \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{du}{dt}.$$

Elle permet de calculer comment, en un point donné, varie la tension, en fonction du temps, avant d'atteindre une valeur constante.

Au point de vue théorique, la question se traite exactement comme dans la théorie de la chaleur, lorsqu'on recherche la distribution de la chaleur dans un mur indéfini et à un instant quelconque, c'est-à-dire la propagation par conductibilité dans l'état variable des températures. L'équation différentielle est la même.

Sans entrer dans des considérations analytiques sur la détermination de l'intégrale générale de cette équation différentielle, il est indispensable d'insister sur les conditions aux limites, auxquelles elle doit satisfaire. L'analyse montrera en même temps la marche qu'il faut suivre dans la vérification expérimentale de la formule précédente.

Dans les recherches de M. Gaugain, la tension était toujours invariable aux deux extrémités du conducteur, qui communiquait d'un côté avec l'électroscope à cadran dont nous avons parlé précédemment, et de l'autre côté avec le sol.

Considérons dans le conducteur un point situé à une distance x de l'origine des coordonnées où la tension est a. A l'origine du temps, $t = 0$, la tension initiale u_0 de ce point était une fonction quelconque de la distance seulement, c'est-à-dire que l'on avait :

$$(1) \quad u_0 = f(x) \text{ pour } t = 0.$$

Cette relation, jointe à l'équation aux différentielles partielles, que l'on obtient en posant :

$$c^2 = k\omega\alpha,$$

à savoir :

$$(2) \quad \frac{du}{dt} = c^2 \cdot \frac{d^2u}{dx^2}$$

permettra de résoudre le problème de l'état variable des tensions, telles que :

$$(3) \quad u = \left(a - \frac{a}{l}\,x\right) + v$$

l étant la longueur du conducteur qui, à une de ses extrémités, possède une tension a, et à l'autre une tension nulle. Nous admettons implicitement que la tension dans l'état variable doit tendre vers la valeur de la tension à l'état permanent ; ceci a lieu évidemment, car, la durée augmentant, $\frac{du}{dt}$ devient nul, et l'équation se réduit à

$$\frac{d^2u}{dx^2} = 0,$$

dont l'intégrale est :

$$a - \frac{a}{l} x.$$

La relation (3) est donc rationnelle, et v désigne une fonction de x et de t, qui s'annule quand t est très-grand.

Au système (1) et (2), on pourra donc, en vertu de (3), substituer le suivant :

$$v_0 = f(x) - a + \frac{a}{l} x$$

$$\frac{dv}{dt} = c^2 . \frac{d^2 v}{dx^2}$$

en même temps que :

Pour $x = 0$, $v = 0$ puisque $u = a$
Pour $x = l$, $v = 0$ puisque $u = 0$

On a une solution de l'équation aux différences partielles, en posant :

$$(4) \quad v = e^{-m^2 t} w$$

w étant fonction de x seul, il suffit que w satisfasse à l'équation différentielle

$$\frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{m^2}{c^2} w = 0$$

dont l'intégrale générale est :

$$w = \text{A} . \sin \frac{m}{c} x + \text{B} \cos \frac{m}{c} x.$$

La condition des limites $w = 0$ pour $x = 0$ donne $\text{B} = 0$, et $w = 0$ pour $x = l$ donne $\sin \frac{m}{c} l = 0$, d'où $\frac{m}{c} l = n\pi$, n étant un nombre entier. L'équation (4) devient alors :

$$v = \text{A} e^{-\frac{n^2 \pi^2 c^2}{l^2} t} \sin \frac{n\pi}{l} x,$$

et l'on aura autant de solutions particulières semblables, dont la somme sera encore une solution particulière, savoir :

$$v = \sum \text{A} . e^{-\frac{n^2 \pi^2 c^2}{l^2} . t} \sin \frac{n\pi}{l} . x$$

Il faudra alors choisir les constantes arbitraires A, de manière que pour $t = 0$, $v = v_0$, c'est-à-dire que l'on ait :

$$f(x) - a + \frac{a}{l} x = \sum \text{A} \sin \frac{n\pi}{l} x,$$

ce qui est toujours possible. La tension u sera donc donnée par la relation :

$$u = a - \frac{a}{l}x + \sum A e^{-\frac{n^2\pi^2c^2}{l^2}t} \sin \frac{n\pi}{l}x$$

On voit que le temps augmentant indéfiniment, les termes $\sum$ diminuent indéfiniment ; par suite, au bout d'un temps indéfini, il n'y a pas de différence appréciable entre l'état variable des tensions et l'état stationnaire.

Or, tous les termes compris sous le signe somme ont pour facteur commun :

$$e^{-\frac{\pi^2c^2}{l^2}t}$$

et si ce facteur est suffisamment petit pour une valeur de t égale à θ, on pourra regarder l'état stationnaire comme établi après ce temps θ. D'après cela, si l'on considère deux conducteurs qui arrivent à l'état stationnaire après des temps différents θ, θ', et que l'on suppose en outre que, pour les deux, les coefficients A aient des valeurs sensiblement égales, on pourra regarder comme évident qu'au moment où l'état stationnaire sera établi :

$$e^{-\frac{\pi^2c^2}{l^2}\theta} = e^{-\frac{\pi^2c'^2}{l'^2}\theta'},$$

d'où :

$$\frac{\theta}{\theta'} = \frac{c'^2}{c^2} \cdot \frac{l^2}{l'^2}$$

Si l'on fait $\theta' = 1$, $c' = 1$, $l' = 1$, il vient :

$$\theta = \frac{l^2}{c^2} = \frac{l^2}{k\omega\alpha},$$

k étant le coefficient de conductibilité et ω la section. On en déduit les lois suivantes :

Le temps de propagation, c'est-à-dire le temps nécessaire pour obtenir, en un point donné, une tension déterminée, varie :

1° Comme le carré de la longueur du conducteur ;

2° En raison inverse de sa conductibilité;

3° En raison inverse de sa section.

Telles sont les lois que la théorie nous fait prévoir dans le cas des tensions variables.

M. Gaugain a résumé l'ensemble de ses recherches dans la formule empirique suivante :

$$\theta = q \cdot \frac{Cl^2}{k\omega}$$

où θ est toujours la durée de propagation, C le *coefficient de charge* (c'est-à-dire la charge qui, dans l'état statique, existerait sur le conducteur considéré, s'il avait une longueur 1, s'il était isolé, et en rapport avec une source dont la tension fût égale à l'unité) ; q est une constante qui dépend du rapport qui doit exister entre la tension que l'on veut atteindre au point considéré, et la tension limite du même point ; elle exprime le temps qu'il faudrait pour obtenir la fraction de la tension limite, déterminée par ce rapport, si l'on avait $\frac{Cl^2}{k\omega} = 1$. Les autres lettres ont la même signification que précédemment.

Les trois lois théoriques se vérifient immédiatement, comme on voit. Mais l'on peut remarquer que le coefficient de charge défini et mesuré plus haut entre dans la formule empirique de M. Gaugain, tandis que la théorie de Ohm ne prévoit pas ce coefficient.

Nous avons démontré l'exactitude de la proposition en vertu de laquelle le flux échangé entre deux tranches consécutives est directement proportionnel à la différence de leurs tensions, et inversement proportionnel à la longueur réduite d'une tranche. Mais l'expérience contredit l'hypothèse d'après laquelle toutes les molécules d'une même tranche sont à la même tension. Nous avons vu en effet que, si le flux est proportionnel à la section du conducteur, il n'en résulte pas moins que la quantité d'électricité qui constitue la charge dépend au contraire de la grandeur et de la forme de la surface, comme le veut d'ailleurs la théorie du potentiel.

INFLUENCE DE L'ACTION DE L'AIR DANS L'ÉTAT VARIABLE

La théorie de Ohm nous donnera dans ce cas l'équation différentielle du problème :

$$(1) \quad \frac{du}{dt} = c^2 \frac{d^2 u}{dx^2} - h p u$$

Nous obtiendrons une intégrale de cette équation, en suivant une marche analogue à celle que nous avons indiquée précédemment lorsque l'on supposait $h = 0$, c'est-à-dire l'action de l'air nulle. C'est ainsi que pour des valeurs de temps très-grandes, $\frac{du}{dt}$ devient nul, et l'équation précédente se réduit à

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - a^2 u = 0$$

en posant

$$a^2 = \frac{hp}{c^2}.$$

On a donc un terme de la forme $Me^{ax} + Ne^{-ax}$, indépendant du temps. D'un autre côté, quand $h = 0$, l'équation aux dérivées partielles présente, comme nous l'avons vu, une infinité de solutions particulières dont la somme

$$\sum e^{-m^2 t}\left(A \sin \frac{m}{c} x + B \cos \frac{m}{c} x\right)$$

est encore une solution; on aura de même pour intégrale particulière de l'équation (1)

$$u = \left(Me^{ax} + Ne^{-ax}\right) + \sum e^{-(m^2 + a^2c^2)t}\left(A \sin \frac{m}{c} x + B \cos \frac{m}{c} x\right)$$

dans laquelle on introduira les conditions des limites.

Mais il semble difficile de reconnaître par expérience si les perturbations qui résultent de l'action de l'air sont exactement représentées par l'équation (1). Du moins, on n'obtient que des résultats incomplets, dans le cas des conducteurs médiocres. Ils sont dus à M. Gaugain.

Il prit des fils de soie de 4 et 8 mètres de longueur, dont la conductibilité est assez faible pour qu'ils éprouvent, sous l'influence de l'air, une déperdition considérable. La durée de propagation relative fut de 4^m. 51^s pour les fils de 4 mètres, et de 12^m. 26^s pour ceux de 8 mètres. Si l'action de l'air eût été négligeable, les deux durées eussent été dans le rapport du carré de la longueur des fils, et l'on eût trouvé, pour le fil de 8 mètres, une durée de propagation quadruple de celle du fil de 4 mètres. Or, on voit que, sous l'influence des causes perturbatrices, la durée de propagation croît moins vite que le carré de la longueur, et c'est effectivement ce que la théorie fait prévoir.

En résumé, nous avons pu, grâce aux travaux de M. Gaugain, vérifier les équations générales données par Ohm, dans le cas des conducteurs médiocres, soit pour l'état constant, soit pour l'état variable des tensions.

Dans le cas des conducteurs métalliques, avons-nous dit, il était impossible de chercher à étudier l'état variable des tensions, en admettant que les fils sur lesquels on expérimentait devaient avoir des longueurs restreintes. La question est tout autre, si l'on opère avec les fils de lignes télégraphiques, comme M. Guillemin l'a fait pour la première fois en 1860. On conçoit en effet que, la longueur des conducteurs devenant du même ordre de grandeur que la conductibilité électrique, il soit possible d'étudier l'état variable et transitoire des tensions qui précède l'état permanent, absolument comme M. Gaugain l'a fait pour les conducteurs médiocres. Les recherches de M. Guillemin sur ce sujet difficile offrent un grand intérêt. Mais devons-nous admettre, avec

cet auteur, que ses expériences aient fourni une vérification de l'équation générale de Ohm? Sur ce point, M. Gaugain a exprimé des doutes assez fondés.

Dans ses expériences, faites à Nancy, en 1859, sur une ligne de 570 kilomètres, M. Guillemin a tenté de mesurer la durée de l'état variable qui précède l'état permanent, et les intensités successives du courant. Quand le contact du fil et de la pile est établi, le flux électrique présente, dans les premiers instants, une intensité décroissante dans la partie du fil qui est voisine de la pile, et une intensité croissante dans la partie qui touche la terre. La période d'intensité variable des tensions et du flux dure à peu près $0^s,02$ pour un fil de 570 kilomètres, et 60 éléments Bunsen ; elle diminue lorsqu'on augmente le nombre des éléments. Cette durée représente aussi le temps qu'il faut pour que le fil prenne sa charge maximum. Elle est (quoi qu'en dise M. Gaugain, dont les critiques nous semblent ici porter à faux), nettement accusée par les déviations du galvanomètre.

Il est vrai que les calculs auxquels s'est livré M. Filippo Keller, sur les nombres observés par M. Guillemin, n'ont pas donné des résultats très-concordants. En différentiant la formule de Ohm, relative à l'état variable, on peut obtenir l'intensité i du courant pour un temps donné t; et lorsqu'on a mesuré i et t, la même relation peut servir à calculer le coefficient de conductibilité k. Or, les valeurs de i et de t fournies par les expériences de M. Guillemin, donnent des valeurs de k assez peu concordantes, car elles varient de 20.7 à 36.7. Il est possible que ces variations soient dues à l'influence de l'air et des autres causes perturbatrices, dont il est difficile de tenir compte dans ce calcul. En effet, si l'on veut tenir compte de l'influence perturbatrice de l'air, il faut d'abord examiner si la formule de Ohm est applicable dans ce cas. Celle-ci suppose que l'action perturbatrice est uniforme dans toute l'étendue du circuit, ce qu'on ne saurait admettre dans les expériences de M. Guillemin. Enfin, il est douteux que les formules dont M. Keller a fait usage permettent d'obtenir les valeurs du coefficient k avec une grande précision.

III

PROPAGATION DE L'ELECTRICITÉ DANS LES CONDUCTEURS HÉTÉROGÈNES.

Nous avons vu que, lors de la propagation de l'électricité dans les conducteurs homogènes, deux lois fondamentales rendaient compte de tous les phénomènes, celle de Ohm et celle de Joule, c'est-à-dire que l'on avait à la fois

$$i = \frac{V_0 - V_1}{\lambda} = \frac{A}{\lambda}$$

et

$$Q = A\lambda . i^2.$$

La seconde formule ayant été établie par des considérations purement théoriques, en partant de la loi de Ohm, il en résulte que la vérification de l'une des deux relations entraînera nécessairement la seconde. Si l'on vérifie, par exemple, qu'un courant se propage dans un conducteur en obéissant à la loi de Joule, on conclut immédiatement qu'il satisfait aussi à la loi de Ohm.

Dans les pages qui vont suivre, nous étudierons surtout la propagation de l'électricité par la seconde méthode, celle qui consiste à mesurer la chaleur dégagée dans les courants. Nous aurons principalement en vue les courants thermo-électriques, qui se prêtent le mieux à la mesure des phénomènes nouveaux sur lesquels nous allons nous étendre.

Un conducteur devient hétérogène lorsqu'il présente en un de ses points une température différente de celle du circuit total, une soudure, un métal étranger, s'il est soumis à une traction ou compression locale, etc. Dans ces conditions, si l'on vient à faire passer un courant dans un tel conducteur, la chaleur dégagée suit-elle encore la loi de Joule? L'intensité du courant dépend-elle encore uniquement de la différence des valeurs du potentiel aux extrémités du circuit? C'est ce qu'il importe d'examiner.

L'origine des recherches que nous allons exposer se trouve dans les faits observés par M. Becquerel (1) et par Peltier. Nous rappellerons d'abord une expérience célèbre. M. Becquerel mit un fil de platine parfaitement homogène

(1) Becquerel. *Traité de l'électricité et du magnétisme*, t. II, p. 35.

en communication, par ses extrémités, avec un galvanomètre sensible. Ayant d'abord chauffé à blanc le fil dans toutes ses parties avec une lampe à alcool, il vérifia qu'il ne se produisait pas de courants. Il enroula ensuite le fil de platine en spirale, sur une certaine longueur, puis ayant chauffé un peu en avant de cette spirale, il vit naître aussitôt un courant électrique. Un simple nœud donnait le même résultat.

M. Becquerel crut d'abord trouver l'explication de ce phénomène dans l'inégale propagation de la chaleur des deux côtés de la partie chauffée, la masse de la spirale devant, selon lui, s'échauffer aux dépens de la chaleur transmise par la partie droite du fil. Cette explication fut combattue par M. Magnus, qui s'efforça de prouver que les courants observés par M. Becquerel étaient dus simplement à des défauts d'homogénéité physique produits par la torsion du fil. M. Magnus avait institué un grand nombre d'expériences, d'où il résulte effectivement que des inégalités dans l'état moléculaire des diverses parties d'un conducteur peuvent donner naissance à des courants thermo-électriques ; ainsi des fils métalliques, dont une partie est écrouie, l'autre recuite, donnent lieu à un courant, si l'on élève la température du point de raccordement, tandis qu'un changement brusque du calibre, dans un fil d'ailleurs homogène, ne suffit pas pour produire un courant. Mais, si les expériences de Magnus prouvaient que les courants constatés par M. Becquerel ne pouvaient pas provenir d'une inégale propagation de la chaleur à droite et à gauche du point chauffé, comme le croyait M. Becquerel, elles ne démontraient nullement que ces courants fussent dus à une altération de l'état moléculaire. Les phénomènes observés par M. Magnus sont réels, mais ils ne sont pas du même ordre que ceux constatés par M. Becquerel, et l'explication proposée par le physicien allemand, bien qu'elle eût été acceptée par M. de la Rive et par M. Verdet, laissait beaucoup à désirer. Elle était d'autant moins satisfaisante, qu'en 1853, M. Gaugain ayant répété les expériences de M. Becquerel, avait constaté que le courant ne prenait pas naissance s'il n'y avait pas contact entre deux tours de spire consécutifs.

La question était donc loin d'être résolue, lorsque M. Le Roux, dans un mémoire (1) lu à l'Académie des sciences, le 20 août 1866, fit connaître toutes les circonstances dont dépend la production du courant dans l'expérience de M. Becquerel, et démontra que la cause du phénomène réside dans le contact de deux parties du fil dont les températures sont inégales.

La question changeait ainsi de face. Par une série d'expériences parfaitement combinées, M. Le Roux démontre d'abord que le récrouissage est sans

(1) *Recherches sur les courants thermo-électriques*, par M. J.-P. Le Roux. *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. X.

influence sur la production du courant, car ce dernier ne disparaît pas lorsqu'on recuit le nœud; il disparaît, au contraire, si on défait le nœud sans le recuire. Or, si le courant était dû au récrouissage, il serait encore plus accusé après la double opération qui consiste à faire et à défaire le nœud sans recuire.

Pour montrer ensuite que la cause déterminante du phénomène réside dans le conctact de deux portions du fil ayant des températures différentes, M. Le Roux a varié l'expérience d'une foule de manières. Il a constaté que l'effet du nœud était plus accusé quand les deux brins se touchaient en un point seulement, que lorsqu'ils se touchaient sur une certaine longueur, et que l'effet augmentait aussi avec la grandeur de la boucle; mais le courant disparaissait, quand les deux brins cessaient de se toucher, et il reparaissait aussitôt qu'on rétablissait le contact.

M. Le Roux a aussi remplacé le nœud par un brin de fil enroulé en hélice sur le fil principal, de manière à assurer le contact en un certain nombre de points. On chauffe à côté, et le courant se produit; mais il disparaît lorsqu'on fait glisser la petite hélice sur le fil pour l'éloigner du foyer de chaleur.

Ayant remarqué que le courant augmentait avec la longueur de l'hélice additionnelle, M. Le Roux eut l'idée de n'attacher le fil additionnel au fil principal que par deux crochets; il obtint ainsi un courant plus intense qu'avec l'hélice. Ce courant disparaissait lorsqu'on détachait l'un des bouts du fil additionnel, ou lorsqu'on le coupait par le milieu; au contraire, le courant était renforcé lorsqu'on interrompait le fil principal entre les deux points d'attache du fil additionnel.

Voici comment M. Le Roux interprète ce résultat. Quand on chauffe un peu en avant du premier crochet, la chaleur passe, pour la plus grande partie, dans le fil principal, à cause du peu d'étendue des contacts, et le fil additionnel s'échauffe à peine. Il y a ainsi contact de deux masses de températures inégales, par conséquent, courant de la partie chaude à la partie froide, c'est-à-dire du fil principal au fil additionnel. Au second crochet, le même phénomène se répète, mais avec moins d'intensité, parce que la différence des températures y est beaucoup moins marquée; le courant de sens inverse qui s'y produit est donc peu sensible, et c'est le courant dû au premier crochet qui l'emporte. C'est évidemment le fil additionnel qui est le véritable siége du courant; voilà pourquoi ce dernier disparaît si ce fil est coupé. Au contraire, s'il y a une solution de continuité dans le fil principal entre les points d'attache, le courant est plus prononcé, parce qu'il n'est plus affaibli par une déviation.

Cette explication rend compte de toutes les circonstances du phénomène. On voit aussi pourquoi il importe que le contact du fil soit très-restreint. On

comprend, enfin, pourquoi le simple entrecroisement de deux brins du même fil donnait plus d'effet que le nœud.

Cette interprétation montre nettement que, dans l'expérience de Becquerel, il devait y avoir contact des tours de spires. Du reste, M. Le Roux a vérifié, avec des fils dont la grosseur variait depuis 1 millimètre jusqu'à 3/10 de millimètre, qu'il n'y avait jamais production de courants quand le nœud était fait de telle sorte que les parties du fil, tout en étant très-rapprochées, ne se touchaient pas. On s'explique encore facilement pourquoi l'or, l'argent, le cuivre, ne donnaient pas d'effet sensible dans les expériences de Becquerel. En effet, ces métaux étant bons conducteurs de la chaleur, et le nœud étant très-petit dans les expériences en question, il n'y a qu'une très-faible différence de température entre les deux parties qui se trouvent en contact. Si le diamètre du nœud est de 1 centimètre, on observe alors des courants avec ces métaux.

En résumé, la cause de la production des courants électriques dans ces expériences doit être cherchée dans le contact de deux parties du fil dont les températures sont inégales. Toutefois, si l'on réfléchit qu'une élévation de température est nécessairement accompagnée d'une dilatation, on conçoit que le contact de deux parties inégalement chauffées donne naissance à des changements de densité par lesquels les phénomènes observés par M. Le Roux rentrent indirectement dans la catégorie des courants thermo-électriques dus à des défauts d'homogénéité. En creusant cette idée, M. Le Roux est parvenu à rattacher, d'une manière ingénieuse, l'expérience de M. Becquerel à un fait dont on doit la découverte à sir William Thomson.

Le physicien anglais avait remarqué qu'il pouvait faire naître un courant dans un circuit formé d'un fil de cuivre, lorsqu'il tendait par un poids une portion de ce fil, et qu'il chauffait l'une des extrémités de la partie tendue. Dans le cuivre, le courant allait de la partie tendue à la partie non tendue, à travers la jonction chaude. Il en était de même pour un fil de platine ; mais le sens du courant était renversé dans un fil de fer.

M. Le Roux a étudié cette influence de la traction sur un grand nombre de métaux. A cet effet, le fil métallique était tendu entre deux montants. On pouvait, à l'aide d'un écrou sur une longueur donnée, tendre ou détendre le fil. La partie soumise à la traction traversait un bain de paraffine chauffé vers 200°, puis aboutissait à un galvanomètre. Le circuit était fermé par un bout de fil de même nature, maintenu en contact avec le fil étiré. On obtenait ainsi un courant dont on augmentait ou diminuait l'intensité, en exerçant une traction plus ou moins grande. Le courant a toujours marché du métal tendu au métal non tendu, dans les fils suivants : Palladium, fer, acier, platine, argent, laiton, en rangeant ces métaux par ordre d'énergie. Avec le zinc et le

cuivre, le courant a marché du métal non tendu au métal tendu. On voit que les résultats s'accordent avec ceux de sir William Thomson pour le platine, et en diffèrent pour le fer et le cuivre.

Ces expériences permettent d'interpréter ce qui se passe quand deux surfaces métalliques sont en contact, l'une chaude, et l'autre froide. Il est facile de voir que l'on est dans les mêmes conditions que dans le cas précédent, et qu'il doit y avoir production de courant thermo-électrique. En effet, aux environs du point de contact, la température est plus basse pour la surface chaude, et plus élevée pour la surface froide, qu'aux autres points de l'une ou l'autre surface. Il y a donc au contact deux zones métalliques qui sont l'une dans un état de dilatation, et l'autre de compression. On comprend dès lors que, lorsqu'on met en contact deux masses homogènes inégalement chauffées, l'effet dépend, dans une certaine mesure, de la forme des surfaces qui se touchent. C'est ainsi qu'on peut expliquer, par exemple, les effets qu'on obtient en amenant au contact deux bouts d'un même fil, et en chauffant l'un de ces bouts. L'effet est minimum, si le contact a lieu bout à bout, et maximum, si les deux bouts sont superposés en croix.

EFFETS PELTIER ET THOMSON

Arrivons maintenant à l'expérience de Peltier. Peltier (1) a étudié les changements de température aux points de jonction de deux conducteurs hétérogènes traversés par un courant. Il a constaté que, toutes les fois qu'on fait passer un courant par un circuit formé de deux métaux différents, la soudure s'échauffe plus ou moins, selon le sens du courant; dans certains cas, elle peut même se refroidir. M. Edm. Becquerel (2) a signalé, en 1847, le rapport qui existe entre le sens du courant qui élève la température de la soudure, et celui du courant thermo-électrique qu'on ferait naître en chauffant directement cette soudure. Le sens de ce dernier est inverse de celui du premier. En effet, lorsqu'un courant électrique, circulant dans un circuit métallique hétérogène composé de deux métaux, arrive à la surface de séparation de ces derniers, alors, l'élévation de température restant la même dans le circuit, celle qui a lieu à la surface de jonction dépend du sens du courant : si sa direction est la même que celle du courant thermo-électrique auquel on donne naissance en chauffant ces métaux, l'élévation de température à la surface de jonction est moins forte; si cette direction est

(1) *Annales de chimie et de physique* (2), t. LVI, p. 371

(2) *Annales de chimie et de physique* (3), t. XX, p. 53.

inverse de celle du courant thermo-électrique auquel donnerait lieu l'échauffement, l'élévation de température est plus considérable que dans le reste du circuit. Il s'ensuit que, si l'on produit un courant thermo-électrique en chauffant la soudure, ce courant doit enlever de la chaleur à cette soudure, et c'est cette chaleur enlevée qui alimente le courant.

Le phénomène découvert par Peltier étant un effet réversible, c'est-à-dire un effet qui change de signe avec le sens du courant, il est clair qu'il ne peut pas suivre la loi de Joule, car, si l'échauffement était proportionnel au carré de l'intensité du courant, il serait indépendant du sens de ce dernier. Les expériences de M. Le Roux, aussi bien que celles de Frankenheim et de Quintus Icilius, ont effectivement montré que l'effet Peltier est proportionnel à la première puissance de l'intensité du courant.

Pour mesurer l'intensité du courant thermo-électrique engendré par le passage d'un courant hydro-électrique à travers un conducteur formé par deux barreaux d'un même métal soudés aux deux extrémités d'un barreau d'un autre métal, M. Quintus Icilius opérait ainsi : Il arrêtait le courant électrique et faisait immédiatement communiquer le système des trois barreaux avec un galvanomètre. Il se produit un courant thermo-électrique dont la direction et l'intensité font connaître le sens et la grandeur de la différence de température des deux soudures. Mais cette différence devait diminuer rapidement quand le circuit voltaïque était intercepté, il fallait donc mesurer le courant thermo-électrique par la méthode de Weber pour les courants instantanés. A cet effet, M. Quintus Icilius remplaçait le système des trois barreaux par une pile thermo-électrique afin d'obtenir des effets plus marqués. Il mettait l'élément voltaïque en rapport avec la pile thermo-électrique et notait la déviation d'une boussole des tangentes traversée par le courant. Trente secondes après, par un mouvement rapide d'un commutateur, il faisait communiquer la pile thermo-électrique avec un galvanomètre. L'observation des oscillations de l'aiguille lui permettait de calculer l'intensité du courant instantané selon la méthode de Weber. Or, en comparant les nombres ainsi obtenus dans plusieurs expériences, il observa toujours qu'ils étaient proportionnels aux intensités du courant données par la boussole des tangentes. Donc un courant voltaïque qui traverse une pile thermo-électrique établit entre les soudures paires et les soudures impaires une différence de température proportionnelle à sa propre intensité. Mais les points qui ne sont pas voisins des soudures éprouvent un échauffement qui varie proportionnellement au carré de l'intensité, ce qui explique pourquoi, lorsque le courant est trop fort, l'influence de l'inégal échauffement des soudures devient de moins en moins sensible.

Frankenheim a montré aussi, de son côté, que les effets thermiques sont

proportionnels à l'intensité du courant et aux pouvoirs thermo-électriques des couples que forment les métaux en présence.

Enfin sir W. Thomson a signalé un autre effet réversible des courants : il a constaté que les effets thermo-électriques n'ont pas lieu seulement aux points de contact des conducteurs hétérogènes, mais qu'un courant électrique produit des effets thermiques différents, *dans un même métal*, selon qu'il marche du chaud au froid, ou du froid au chaud.

M. Le Roux, ayant soumis ces remarquables phénomènes à une étude approfondie, est arrivé à formuler le théorème suivant :

Lorsque dans un circuit il se produit des absorptions ou des dégagements de chaleur qui sont proportionnels à l'intensité du courant qui parcourt ce circuit, et qui par conséquent changent de signe avec le sens de ce courant, ces effets correspondent proportionnellement à des forces électromotrices favorisées ou vaincues, et qui ont évidemment pour siéges les points où se manifestent ces absorptions ou ces dégagements de chaleur.

Voici comment nous pouvons, avec M. Le Roux, établir ce principe *a priori*. Concevons, pour simplifier, un courant qui ne donne lieu qu'à des effets thermiques (tous les autres pourraient être remplacés par des effets thermiques équivalents). Alors la somme algébrique de tous ces effets doit être égale à zéro, sans quoi il y aurait création ou destruction de chaleur.

Or l'expérience nous apprend que le passage du courant produit des effets thermiques de deux sortes : les uns proportionnels aux résistances et au carré de l'intensité du courant, les autres indépendants des résistances et simplement proportionnels à l'intensité. Si nous désignons l'ensemble des premiers par Q, et les seconds par $\sum q$, nous avons :

$$Q + \sum q = 0.$$

Si le courant est produit par une pile, le premier terme Q comprend les phénomènes chimiques dont la pile est le siége, en les supposant évalués en calories.

Or nous avons, par hypothèse, d'après les lois de Ohm et de Joule :

$$(1)\ldots \quad E.Q = i^2.R = i.\sum A,$$

en désignant par R l'ensemble des résistances, et par $\sum A$ toutes les forces électromotrices qui sont en jeu dans le circuit; et d'autre part :

$$(2)\ldots \quad E.\sum q = i.\sum m,$$

en désignant par $m_0, m_1, \ldots.$ des coefficients positifs lorsqu'il y a dégagement, négatifs lorsqu'il y a absorption de chaleur. Par conséquent :

$$(3)\ldots \quad \sum A + \sum m = 0,$$

et on satisfait à cette équation en admettant que :

$$A_0 = - m_0, \qquad A_1 = - m_1, \qquad A_2 = - m_2, \quad \ldots..$$

de sorte qu'à chaque effet thermique répond une force électromotrice favorisée ou vaincue.

Nous ferons d'ailleurs remarquer que, dans cette manière de voir, si le circuit renferme une pile hydro-électrique, la première équation,

$$A_0 + m_0 = 0,$$

s'applique à la pile; m_0 est ici le coefficient de l'intensité i dans l'équation

$$E . q_0 = i . m_0,$$

dans laquelle figure la chaleur q_0, équivalent des effets chimiques dont la pile est le siége. En comprenant alors sous le signe somme les forces électromotrices et les chaleurs dégagées *dans le reste du circuit*, on aura encore, dans ce sens plus restreint,

$$\sum A + \sum m = 0$$

ou bien :

$$(4)\ldots. \quad i \sum A + E \sum q = 0,$$

où $\sum A$ et $\sum q$ ne comprennent plus A_0 et q_0.

Comme on a d'autre part, en vertu de (1),

$$EQ = i^2 . R = i\left(A_0 + \sum A\right)$$

où $(A_0 + \sum A)$ représente maintenant l'ensemble des forces A, désigné plus haut par $\sum A$, il vient, en ajoutant cette équation à l'équation (4),

$$(5)\ldots \quad E\left(Q + \sum q\right) = i . A_0$$

en même temps que

$$(6)\ldots \quad E . q_0 = - i . A_0,$$

c'est-à-dire que les phénomènes thermiques dans le circuit sont l'équivalent des phénomènes accomplis dans la pile.

Ces formules conduisent à d'autres conséquences que nous mentionnerons en passant. Si l'on suppose le circuit entier plongé dans un calorimètre contenant assez d'eau pour que la température reste partout la même, on aura $\sum A = 0$, puisque les courants thermo-électriques ne naissent que par suite des différences de température, et par conséquent aussi

$$\sum q = 0;$$

donc, si la température des divers points du circuit ne varie pas sensiblement, il y a compensation entre les quantités de chaleur absorbées ou dégagées aux soudures.

Toutes les observations concernant l'effet Peltier s'expliquent d'une manière satisfaisante en admettant, comme le veut le théorème contenu dans la formule (3), qu'à chaque soudure il existe une force électromotrice, positive ou négative, selon qu'il y a absorption ou dégagement de chaleur à cette soudure. L'effet thermique est proportionnel à la fois à cette force électromotrice et à l'intensité du courant; il peut donc servir à mesurer cette force par comparaison avec la force électromotrice de la pile employée. Il suffit pour cela de comparer la chaleur absorbée ou dégagée par la soudure à la chaleur qui représente le travail de la pile dans le même temps. C'est la méthode à laquelle a eu recours M. Le Roux, comme nous le verrons plus loin.

Les forces électromotrices de ce genre, aussi bien que les effets thermiques qui y correspondent, *sont fonctions de la température;* lorsqu'il se produit un courant thermo-électrique, il naît de l'inégalité des forces qui existent à deux soudures successives, et le pouvoir thermo-électrique d'un couple est la résultante, peut-être la différence, des deux forces inégales qui existent à la soudure chaude et à la soudure froide. Ainsi dans un circuit, bismuth et cuivre, le courant thermo-électrique va du bismuth au cuivre par la soudure chaude; il tend à refroidir la soudure chaude et à réchauffer la soudure froide; et l'expérience montre en effet qu'il y a à la soudure chaude une force électromotrice plus grande que celle, inverse, qui existe à la soudure froide.

Maintenant, à ces forces électromotrices qui naissent au contact des conducteurs hétérogènes s'ajoutent encore celles qui sont dues aux effets thermiques, découverts par M. Thomson, auxquels donne lieu le passage du courant dans un corps homogène, mais inégalement chauffé. M. Thomson appelle ces effets « *transport électrique de la chaleur;* » M. Le Roux propose la dénomination de « *phénomènes électro-thermiques.* »

Soit dq l'effet calorifique qui correspond à une différence de température

d T; cet effet étant, comme nous le verrons, proportionnel à l'intensité du courant, on aura

$$dq = iF(\mathrm{T})d\mathrm{T},$$

où F (T) représente une fonction inconnue de la température. L'effet total obtenu en allant d'une tranche (T_0) à une tranche (T) sera évidemment :

$$q = i\int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} F(\mathrm{T})d\mathrm{T}.$$

Si F (T) était une constante, comme le suppose M. Verdet, on aurait :

$$q = i.\mathrm{C}.(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0).$$

En tout cas, le rapport ε défini par l'équation :

$$\varepsilon = \frac{q}{i(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0)}$$

peut être pris pour expression du *pouvoir électro-thermique* d'un corps donné. C'est ce rapport que M. Le Roux a mesuré pour une série de métaux.

En admettant que la chaleur q, dégagée par l'effet Thomson, est proportionnelle à l'intensité i du courant, il s'ensuit, d'après le prtucipe de M. Le Roux, qu'elle donne naissance à une force électromotrice entre deux éléments infiniment voisins des conducteurs. Cette force sera proportionnelle à d T et à une certaine fonction f (T), que nous désignerons par A dans le cas de l'antimoine, par B dans le cas du bismuth, etc. Il en résultera des forces totales :

$$\int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} \mathrm{A}d\mathrm{T}, \qquad \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} \mathrm{B}d\mathrm{T},$$

dans une barre d'antimoine, de bismuth, etc., et pour un *couple* antimoine-bismuth une force résultante

$$\int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}} (\mathrm{A} - \mathrm{B})d\mathrm{T}$$

qui viendra s'ajouter aux forces électromotrices ordinaires, nées aux soudures des barreaux. Il était important de connaître le rôle que jouent ces nouvelles forces dans les phénomènes thermo-électriques.

Voici les moyens employés par M. Le Roux pour évaluer en calories d'abord l'effet Peltier, ensuite l'effet Thomson, et pour en étudier les variations qui dépendent de la température.

MESURES CALORIMÉTRIQUES DE L'EFFET PELTIER

Les relations (3) nous donnent immédiatement entre les quantités de chaleur m', m'' dégagées aux jonctions de deux métaux et les forces électromotrices A', A'', la relation

$$\frac{A'}{A''} = \frac{m'}{m''}.$$

on pourra donc comparer ces forces électromotrices entre elles, ou les comparer aux forces électromotrices des piles hydro-électriques. M. Le Roux a pris pour terme de comparaison la pile de Daniell. On sait que, d'après les recherches de Favre et Silbermann, la chaleur dégagée dans la pile par la substitution d'un équivalent de zinc à un équivalent de cuivre se retrouve à peu près exactement dans le circuit : la production du courant a lieu aux dépens des 23600 calories résultant de l'action chimique.

Soit donc p le nombre de grammes de cuivre réduit pendant une minute par le courant d'intensité égale à l'unité, $23600 \frac{p}{31.73}$ sera le nombre correspondant de calories dégagées (31.73 étant l'équivalent du cuivre). Dans ses expériences, M. Le Roux obtint un dépôt de $1^{gr}.314$ de cuivre par minute et par unité d'intensité (celle qui donnait une déviation de 90° à sa boussole des sinus); le nombre des calories correspondant est donc

$$23600 \ \frac{1,314}{31,73} = 0,0414 . 23600 = 977 \text{ calories.}$$

Dès lors, en désignant par A_0 la force électromotrice de l'élément Daniell, et par A' celle d'une soudure qui dégage m' calories par minute sous l'influence du même courant d'intensité égale à l'unité, on aura

$$\frac{A'}{A_0} = \frac{m'}{977}.$$

Voici la méthode d'observation suivie par M. Le Roux pour mesurer l'effet Peltier lorsque le courant passait du cuivre rouge à un certain nombre de métaux.

Il formait une sorte de fer à cheval avec deux barreaux d'un métal, rectangulaires, exactement de même longueur, de même section et de même poids, reliés à leur partie supérieure par une traverse du même métal soudée à chacun d'eux. Aux deux extrémités inférieures étaient soudées des lames de cuivre rouge aussi identiques que possible qui établissaient la communication avec la pile. Les deux branches verticales plongeaient chacune dans un

calorimètre. Le courant venant à passer dans ce couple, allait du cuivre au bismuth, par exemple, dans le 1er calorimètre qu'il échauffait, et du bismuth au cuivre dans le 2e calorimètre, qu'il refroidissait. Mais en outre les deux calorimètres s'échauffaient de quantités à peu près égales, suivant la loi de Joule; pour éliminer cette chaleur voltaïque, il fallait prendre la *différence* des excès thermométriques observés, qui donnait alors le double de l'effet Peltier. Afin d'éliminer aussi d'autres causes de perturbation, M. Le Roux intervertissait le courant, et prenait la moyenne des deux observations.

Voici quelques nombres obtenus avec le couple cuivre-bismuth pur. Le courant pénétrait par le calorimètre de droite. L'intensité du courant était 0.376. Durée 15 minutes.

Thermomètre de gauche.		Thermomètre de droite.	
Avant le passage du courant.	25°.30	Avant le passage du courant.	25°.31
Au bout de quinze minutes..	27°.37	Au bout de quinze minutes..	28°.80
Augmentation...............	2°.07	Augmentation..............	3°.49
Courant renversé.			
Avant le passage...........	27°.38	Avant le passage...........	28°.78
Au bout de quinze minutes..	30°.99	Au bout de quinze minutes..	30°.41
Augmentation...............	3°.61	Augmentation..............	1°.63

Si μ est le dégagement de chaleur due à l'effet Peltier quand le courant passe du cuivre au bismuth, et si on admet que μ soit aussi l'absorption correspondante au passage du bismuth au cuivre (avec des métaux cristallisés et non fondus, les deux nombres μ seraient différents), on a :

$$2\mu = 3°,49 - 2°,07 = 1°,42.$$

la seconde période de 15^m donne de même

$$2\mu = 3°,61 - 1°,63 = 1°,98$$

En moyenne $\mu = 0°.85$, et en ajoutant la correction de 0°.06, due au refroidissement, $\mu = 0°.91$. Cet échauffement moyen de 0°.91 répondait à un dégagement de 8 calories par minute, l'intensité du courant étant 0,376, ce qui donne 21.27 calories pour l'intensité 1. On tire de là :

$$\frac{A'}{A_0} = \frac{21,27}{977} = 0,0218$$

pour le rapport de la force électromotrice A′ à celle de l'élément Daniell.

Voici le tableau qui résume ces observations, faites à la température moyenne de 25 degrés.

Un courant correspondant à la réduction de $1^{gr}.314$ de cuivre par minute, quand il passe du cuivre,	produit pendant le même temps un effet thermique égal à	Rapport des forces électro-motrices à celle d'un *élément Daniell.*
A l'antimoine de E. B. (*a*).	cal. — 14.5	0.0149 $= \frac{1}{67}$
A l'antimoine du commerce.	— 5.4	0.0055 $= \frac{1}{181}$
Au fer....................	— 2.8	0.0028 $= \frac{1}{349}$
Au cadmium...............	— 0.51	0.00055 $= \frac{1}{1916}$
Au zinc..................	— 0.43	0.0004 $= \frac{1}{2271}$
Au maillechort...........	+ 2.75	0.0027 $= \frac{1}{355}$
Au bismuth pur..........	+ 21.3	0.0218 $= \frac{1}{46}$
Au bismuth de E. B. (*b*)...	+ 28.8	0.0294 $= \frac{1}{34}$

(*a*) Alliage de M. E. Becquerel : Antimoine, 1 équivalent; cadmium, 1 équivalent; bismuth, $^1/_4$ du poids du mélange.

(*b*) Alliage de M. E. Becquerel : Bismuth, 10; antimoine, 1.

Il s'agissait ensuite de prouver que ces forces varient avec la température de manière qu'elles permettent d'expliquer le jeu des couples thermo-électriques. D'après M. E. Becquerel, la force électromotrice du couple cuivre-bismuth E.B. entre 0 et 100 degrés est égale à 0.0062 de celle de l'élément Daniell. En admettant qu'elle résulte de la *variation* de la force 0.0294, trouvée ci-dessus, entre 0 et 100 degrés, on trouverait la valeur de cette dernière à 100 degrés en ajoutant au nombre 0.0294, déterminé à 25°, la variation pour 75 degrés; cette valeur serait donc égale à

$$0{,}0294 + \frac{75}{100}\ 0{,}0062 = 0{,}0341.$$

la force en question augmenterait donc dans le rapport de 6 à 7 entre 25 et 100° centigrades.

Une expérience faite avec un couple cuivre-bismuth du commerce a confirmé cette prévision, en accusant une augmentation de la force électromotrice dans le rapport de 5 à 6. L'accord est très-satisfaisant si l'on réfléchit que cette expérience a été faite avec des matières différentes de celles qui avaient servi aux déterminations précédentes. M. Le Roux employait cette fois des calorimètres à mercure.

Voici les valeurs de μ à 25 et à 100 degrés:

A 25 degrés.		A 100 degrés.	
Expériences de dix minutes μ	= 3°.08	Expériences de dix minutes μ	= 3°.89
— —	= 3°.09	— —	= 3°.98
Expériences de quinze minutes, ramené à dix minutes......	= 3°.11	— —	= 3°.97
Moyenne..........	3°.09	Moyenne...........	3°.95

La force électromotrice, calculée pour 25 degrés et pour 100 degrés, est ici représentée par + 17 et par + 22 calories respectivement; elle est plus faible que pour le bismuth E. B.

Ces recherches ont mis hors de doute l'existence de forces électromotrices, fonctions de la température, aux points de jonction de deux conducteurs hétérogènes, et les mesures calorimétriques prouvent que ces forces suffisent pour rendre compte de la force électromotrice d'un couple thermo-électrique.

M. Le Roux s'est ensuite appliqué à démontrer aussi la réalité des phénomènes nouveaux découverts par M. Thomson, et il a même réussi à mesurer les pouvoirs électro-thermiques d'une série de métaux.

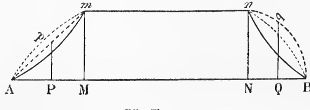
Comme nous l'avons déjà dit, M. Thomson émit pour la première fois l'idée (en 1852) qu'un courant électrique doit produire des effets de chaleur différents, suivant qu'il marche de la partie chaude à la partie froide, ou en sens inverse, dans un même métal. Ainsi, dans l'intérieur d'un métal dont les diverses parties se trouvent être à des températures différentes, la chaleur aurait de la tendance à pousser l'électricité dans une direction déterminée. Sans vouloir discuter ici le raisonnement par lequel M. Thomson avait démontré *a priori* l'existence de ces sortes d'effets (raisonnement assez discutable), nous allons voir comment il en a constaté la réalité.

Pour bien faire comprendre ce qui se passe dans l'expérience de Thomson, considérons un conducteur métallique (1) A B chauffé en son milieu sur une certaine longueur MN et refroidi à partir des points A et B. Les températures de divers points du barreau étant stationnaires, élevons en chaque point de AB une ordonnée proportionnelle à la température de ce point, nous obtiendrons ainsi la courbe A *m n* B en trait plein.

Faisons passer un courant électrique dans le conducteur A B. La loi de Joule donnera l'échauffement correspondant à ce courant et indépendant du sens dans lequel il circule. Si le principe de Thomson n'existait pas, il y aurait seulement changement dans la distribution des températures stationnaires dans les portions AM et NB, et cela d'une manière identique quel que fût le sens du courant. La courbe des températures serait alors repré-

(1) M. Le Roux. Mémoire déjà cité. *Annales de chimie et de physique* [4], t. X, p. 259.

sentée par des arcs ponctués (en petits points) et par la droite *mn*. Mais il en est tout autrement d'après le principe de Thomson.



Effet Thomson.

Supposons que le courant électrique marche dans le même sens que la chaleur dans la partie M A. Celle-ci est alors échauffée moins que proportionnellement au carré de l'intensité du courant. Au contraire, la partie B N sera échauffée plus que proportionnellement au carré de cette intensité. La courbe A*pmnq*B est celle de la température dans ces conditions.

Si donc on place des thermomètres en des points P et Q également distants des extrémités A et B, ces thermomètres marqueront des températures P *p* et Q *q* inégales, dont la différence sera le double de l'effet signalé par Thomson. Au lieu de prendre ces différences de température, il suffit de changer le sens du courant, ce qui, pour la partie AM changera la courbe A*pm* dans la courbe B*qn*.

Thomson, pour vérifier sa théorie, opérait de la manière suivante : Plusieurs bandes de métal étaient réunies ensemble, s'écartaient les unes des autres dans les portions AB, CD, EF, et se trouvaient au contraire très-rapprochées dans les parties BC, DE. Au milieu de chacune de ces deux parties, les lames étaient maintenues un peu écartées, par de petits disques de liége de façon à laisser libre un petit espace cylindrique où pouvait se loger le réservoir d'un thermomètre en *a* et en *b*.



Expérience de Thomson.

La partie CD était placée dans un vase de fer-blanc rempli d'eau bouillante. Les parties AB et EF étaient contenues dans deux autres boîtes de fer-blanc traversées par un courant d'eau froide. Voici le tableau donné par Thomson, en faisant passer le courant à travers un conducteur composé de trente lames de fer, tantôt dans une certaine direction, tantôt en sens contraire :

	Courant dirigé de a vers b.			Courant dirigé de b vers a.		
	a	b	$b-a$	a	b	$b-a$
1re expérience........	51°.43	53°.56	2°.13	51°.48	53°.49	2°.01
2e —	51°.62	53°.20	1°.68	51°.41	53°.21	1°.80
3e —	51°.73	53°.26	1°.53	52°.03	53°.87	1°.84
4e —	52°.01	53°.80	1°.79	51°.32	53°.42	2°.10
5e —	51°.30	53°.00	1°.70	51°.00	52°.95	1°.95
6e —	51°.14	52°.98	1°.84	51°.14	52°.80	2°.11

Si l'on fait abstraction de la première expérience, dans laquelle l'état initial avait une grande influence, on peut remarquer que la différence ($b - a$) a été toujours la plus grande quand le courant était dirigé de b vers a, c'est-à-dire quand il traversait le point b en allant de la partie froide à la partie chaude et le point a en allant de la partie chaude à la partie froide. Donc, dans le fer, le courant électrique tend à produire de la chaleur en passant d'un point froid à un point plus chaud, et à produire du froid dans le sens inverse. C'est là ce que Thomson appelle le *transport de la chaleur* dans le sens de l'électricité négative pour le fer. Avec le cuivre, il y a transport de la chaleur dans le sens de l'électricité positive.

M. Le Roux s'est servi d'un mode d'observation dont voici le principe, tant pour vérifier l'existence de l'effet Thomson, que pour le mesurer.

Que l'on suppose le conducteur recourbé en forme de fer à cheval; si l'on applique une pile thermo-électrique plate entre les deux branches inégalement chaudes, on voit que celles-ci engendreront dans la pile des courants de sens contraire, dont la différence seule sera sensible au galvanomètre.

La pile thermo-électrique employée par M. Le Roux se composait de treize éléments bismuth et antimoine juxtaposés, noyés dans un mélange de cire et de résine. Il y avait contact parfait entre la pile et le conducteur, mais bien entendu toute communication métallique était interceptée à l'aide d'une forte couche de vernis et de membranes de baudruche. Les deux branches du conducteur recourbé avaient une assez grande longueur : elles plongeaient par leurs extrémités libres dans un vase plein de glace fondante, et par la partie recourbée dans une bouilloire. Un écran interceptait tout rayonnement de la partie chaude, et la pile était appliquée dans la partie moyenne du conducteur. Telle fut la minutie des précautions prises, que, bien que les deux faces de la pile fussent à une température voisine de 50 degrés, on put ainsi apprécier des différences de $\frac{1}{10}$ de degré entre ces températures. Le galvanomètre avait été gradué par comparaison avec une boussole des sinus.

Voici les résultats obtenus en prenant pour conducteurs des barreaux de maillechort :

I — Intensité du courant. —	Q — Nombres proportionnels à l'effet calorifique. —	$\frac{Q}{I}$ —
0.783	183	234
0.567	129	228
0.456	99	217
0.278	67	240

Si l'on songe à la difficulté de ce genre d'observations, on peut regarder ce rapport comme constant.

Donc il est établi que *l'effet Thomson est proportionnel à l'intensité du courant.* Le rapport $\frac{Q}{I}$ n'est autre chose que l'effet Thomson correspondant à l'unité d'intensité du courant. Il nous permettra de comparer les valeurs de cet effet avec différents métaux.

La loi de proportionnalité que nous venons de trouver permettra d'exprimer facilement la relation qui existe pour les différents métaux, entre le nombre de calories dégagées dans l'effet Thomson et la température du circuit, et de déterminer les *pouvoirs électro-thermiques* ε des métaux, dont nous avons donné plus haut la définition. En désignant par q la chaleur dégagée par le passage du courant d'intensité I, d'une tranche (T_0) à une tranche (T), nous avons :

$$\varepsilon = \frac{q}{I(T - T_0)}.$$

La méthode différentielle et totalisatrice de M. Le Roux donne le double de l'effet Thomson par la différence des indications de la pile thermo-électrique, obtenues en faisant passer le courant de deux éléments Bunsen dans le conducteur, d'abord dans un sens donné, ensuite en sens contraire. On élimine toutes les causes d'erreur en joignant à ce procédé un retournement. L'effet qu'on mesure ainsi est proportionnel au produit $\varepsilon . i$, et en divisant par i on obtient des nombres qui expriment le pouvoir électro-thermique ε (rapporté à une unité arbitraire).

Ce qui autorise l'emploi de la méthode, c'est que l'on peut toujours s'arranger de façon que la courbe qui représente la distribution des températures dans les divers conducteurs, soit la même pour toutes les substances. En effet, la loi de cette distribution est donnée par une courbe de la forme

$$y = P + Me^{ax} + Ne^{-ax}$$

où :

$$a^2 = \frac{hp}{ks}$$

en désignant par p, s le périmètre et la section des barreaux, par k la conduc-

tibilité intérieure, et par h la conductibilité extérieure. Or, on peut faire h constant pour toutes les substances en recouvrant les conducteurs d'un même vernis. En donnant à tous les barreaux le même périmètre et en déterminant s par la condition $ks = \text{const.}$, on obtient donc la constance du coefficient a. Celle des coefficients P, M, N résulte ensuite de l'identité des températures extrêmes et des longueurs de tous les barreaux. M. Le Roux s'est d'ailleurs assuré par des sondages, à l'aide d'une petite sonde électrique, de la régularité de la distribution des températures dans un barreau de maillechort.

On regarde comme *positif* ou *négatif* le pouvoir électro-thermique, quand l'électricité positive, marchant dans le même sens que la chaleur, c'est-à-dire du chaud au froid, produit dans le métal considéré un *dégagement* ou une *absorption* de chaleur. M. Le Roux a déterminé par cette méthode les pouvoirs électro-thermiques des métaux suivants (l'unité est arbitraire) :

	Pouvoirs électro-thermiques (entre 25 et 50 degrés).
Bismuth de E. B	+ 73
Bismuth pur	— 31
Maillechort	— 25
Platine	— 18
Aluminium	— 0.1
Étain	— 0.1
Plomb	sensiblement nul.
Laiton	+ 0.3
Argent	+ 6
Cuivre	+ 2
Rouge d'aluminium au $^1/_{10}$	+ 6
Zinc	+ 11
Cadmium	+ 31
Fer	— 31
Antimoine du commerce	+ 64
Antimoine de E. B	— 24

Si l'on étudie ensuite le rôle de ces deux espèces de forces électromotrices (forces Peltier et forces Thomson) dans la production des courants thermo-électriques, et la part que chacune pourrait avoir dans le résultat final, il se trouve que, dans le couple cuivre-bismuth (courant dans le cuivre allant du chaud au froid), aussi bien que dans le couple cuivre-fer (courant dans le cuivre du froid au chaud) les deux forces *conspirent*.

Or M. Thomson avait prévu l'existence des effets découverts par lui, en se fondant sur un raisonnement dont le point de départ était l'expérience de Cumming sur l'inversion des courants thermo-électriques à de hautes températures. On sait que cette inversion a lieu dans le couple cuivre-fer quand la soudure chaude arrive à 240° centigrades. Cette inversion serait difficile à expliquer, si les forces Peltier et Thomson restaient toujours de même sens. D'après M. Le Roux, il est probable que les forces Peltier ne diminuent jamais

avec la température, d'où il suit que la résultante de ces forces conserve toujours le même sens ; l'inversion serait donc due à un changement de signe des forces Thomson à de hautes températures.

Il résulte aussi de ces recherches que les forces de l'espèce Thomson ne doivent avoir, en général, qu'une influence très-secondaire dans la production des courants manifestés par les couples les plus énergiques, car on n'observe l'inversion que dans les couples où les forces Peltier sont assez faibles, d'où il suit que dans les autres couples les forces Thomson ne sont jamais comparables aux forces Peltier. M. Le Roux a d'ailleurs comparé l'effet Thomson à l'échauffement qui a lieu en vertu de la loi de Joule, en faisant passer le courant dans une seule des deux branches du conducteur, d'abord dans un sens, puis en sens contraire; on avait, dans le premier cas, un effet $a.i^2 - b.i$, dans le second un effet $ai^2 - b.i$, et la différence donnait $2\,b.i$.

Il a trouvé ainsi que, dans le bismuth, l'effet Thomson ne devait être que $\frac{1}{50}$ de l'effet normal, qui suit la loi de Joule. Evaluant ensuite l'effet normal en calories, et tenant compte de l'espace occupé par la pile thermo-électrique, de l'intensité du courant, etc., M. Le Roux a trouvé que l'effet Thomson représentait 1 calorie par minute, pour un courant d'intensité égale à l'unité, marchant dans le bismuth, d'une tranche à 100 degrés vers une tranche à 0 degrés; la force électromotrice correspondante représentait donc $\frac{1}{977}$ ou environ 0,001 de la force d'un élément Daniell. Dans le cuivre, la même force est à peu près insensible. La force électro-thermique d'un couple bismuth-cuivre serait donc égale à 0,001, tandis que sa force thermo-électrique est égale à 0,0062; la première serait ainsi à peu près $\frac{1}{6}$ de la seconde.

Il ne paraît d'ailleurs exister aucun rapport entre les pouvoirs thermo-électriques et les pouvoirs électro-thermiques des couples formés des mêmes métaux, comme le prouve le tableau suivant (on a toujours ajouté le pouvoir électro-thermique du cuivre, c'est-à-dire + 2, à ceux des autres métaux, pour obtenir les pouvoirs des couples dans la dernière colonne).

Couples.	Pouvoirs Thermo-électriques (entre 0 et 25 degrés).	Pouvoirs Électro-thermiques.
Cuivre. — Antimoine E. B.	+ 60	— 26
— — Antimoine du commerce	+ 18	+ 62
— — Fer	+ 12.5	— 33
— — Cadmium	+ 2.2	+ 29
— — Zinc	+ 0.7	+ 9
— — Maillechort	— 11.7	— 27
— · Bismuth pur	— 81	— 33
— — Bismuth E. B.	— 113	+ 71

Ce qui prouve encore que les forces Thomson doivent être faibles par rapport aux forces Peltier, c'est la proportionnalité manifeste des forces Peltier aux pouvoirs thermo-électriques des couples formés des mêmes métaux, proportionnalité que fait ressortir le tableau suivant :

Couples.	Effet Peltier.	Pouvoir thermo-électrique.	Rapport.
Cuivre. — Antimoine E. B..........	— 14.5	+ 60	0.24
— — Antimoine du commerce..	— 5.4	+ 18	0.30
— — Fer......................	— 2.8	+ 12.5	0.22
— — Cadmium................	— 0.51	+ 2.2	0.23
— — Zinc.....................	— 0.43	+ 0.7	0.61
— — Maillechort..............	+ 2.75	— 11.7	0.23
— — Bismuth pur............	+ 21.3	— 81	0.26
— — Bismuth E. B............	+ 28.8	— 113	0.25

Les rapports de la dernière colonne sont sensiblement constants, sauf pour l'antimoine du commerce et le zinc. Mais nous ferons remarquer qu'*à priori* on pouvait à peine s'attendre à cette proportionalité puisque les pouvoirs thermo-électriques des couples sont nécessairement proportionnels à la *différence* de deux températures, tandis que les forces Peltier doivent être de la forme

$$a + b\,.\,T$$

où la constante *a* dépend de l'échelle thermométrique à laquelle on rapporte la température T.

Si cette proportionnalité des pouvoirs thermo-électriques aux forces Peltier était une loi générale, on en conclurait, avec M. Le Roux, que ces forces sont représentées par une fonction de la forme

$$A\,.\,F(T)$$

où A est un coefficient qui dépend de la nature des métaux accouplés, et F (T) une fonction de la température qui est *la même* pour tous les corps. Il est d'ailleurs probable que le coefficient A se compose de deux termes, afférents chacun à l'un des deux métaux, puisque, d'après M. Becquerel, chaque corps conserve une même puissance thermo-électrique dans tous les couples dont il fait partie. On se trouve ainsi conduit à penser que chaque corps est caractérisé par une certaine tension absolue, fonction de la température, et pouvant être de l'une ou de l'autre électricité. Les tensions que nous observons ne seraient ainsi que les différences des tensions absolues des corps en présence.

IV

VITESSE DE L'ÉLECTRICITÉ

Les mesures par lesquelles on a voulu déterminer la vitesse de propagation de l'électricité ont conduit à des résultats très-discordants, parce qu'on ne s'entendait pas sur le sens qu'il fallait attacher au mot de *vitesse*, appliqué au fluide électrique.

Ce qu'on mesure, ce n'est évidemment pas la vitesse avec laquelle les molécules circulent dans le courant, assimilé au mouvement d'un fluide dans un canal. Dans ce sens, la vitesse de propagation serait proportionnelle à l'intensité du courant. En effet, soit v cette vitesse, i l'intensité, c'est-à-dire le débit du courant, ω la section du conducteur, Δ la densité du fluide en mouvement, on aura :

$$i = v . \omega . \Delta,$$

et en désignant par ρ ce qu'on appelle quelquefois la *densité du courant*, c'est-à-dire la quantité de fluide qui, dans l'unité de temps, traverse l'unité de surface de la section :

$$\rho = \frac{i}{\omega} = v . \Delta.$$

Lorsqu'on admet, avec M. Edlund, que la densité Δ reste constante, il s'ensuit que, dans un courant d'intensité constante, la vitesse v doit être en raison inverse de la section ω, comme la densité du courant ρ. Si l'on admet, au contraire, avec M. de Bezold, que le produit $\omega\Delta$ reste constant, la vitesse v sera constante et indépendante de la section ω. Dans ce cas, les densités ρ et Δ sont en raison inverse de la section ω. Mais ce n'est pas la vitesse v, ainsi définie, qui est accessible à l'observation.

Ce qu'on mesure, c'est la vitesse avec laquelle se propage, dans un conducteur, la perturbation qui résulte de l'ouverture ou de la fermeture d'un courant. En effet, lorsqu'un courant s'établit dans un fil, l'équilibre électrique est troublé, mais il n'est pas détruit instantanément dans toute la longueur du fil. Il faut un certain temps, d'ailleurs très-court, pour que le trouble se fasse sentir à l'autre extrémité du fil, et c'est ce temps qu'on a cherché à mesurer par divers moyens.

Les premières tentatives de ce genre ont été faites par Watson, en 1747.

Il essaya de mesurer le temps que met la décharge d'une bouteille de Leyde à parcourir une chaîne formée de plusieurs observateurs réunis entre eux par des fils métalliques et munis de chronomètres ; les fils étaient tendus entre des poteaux de bois sec. Dans quelques-unes de ces expériences, l'électricité avait à parcourir deux milles anglais (plus de 3 kilomètres) de fil, et un chemin d'une longueur égale dans le sol, car les observateurs, placés aux deux extrémités libres des fils qui communiquaient avec la bouteille de Leyde, tenaient le fil d'une main, et de l'autre une tringle de fer avec laquelle ils touchaient le sol. Watson trouva que la propagation de l'étincelle avait lieu instantanément, c'est-à-dire que la vitesse était trop grande pour être mesurée par des moyens aussi imparfaits.

En 1834, M. Wheatstone entreprit des expériences à l'aide du miroir tournant, qu'il inventa à cette occasion. Le miroir tournant était monté sur l'axe d'une sirène, dont le son indiquait la vitesse de rotation ; il était placé devant une série de boules disposées en ligne droite, entre lesquelles jaillissait l'étincelle électrique aux moments où une tige fixée au miroir fermait le courant. L'électricité ayant à parcourir de grandes longueurs de fil pour passer d'un système de deux boules à l'autre système, les images des étincelles occupent des positions qui ne sont pas symétriques à celles des boules, et les déviations des images permettent d'apprécier le retard que la propagation de l'électricité occasionne dans la production des étincelles successives.

L'appareil de M. Wheatstone avait trois paires de boules, réunies par des fils de 402 mètres de longueur. Le miroir faisait 800 tours par seconde, et il se déplaçait d'un quart de degré pendant le temps qui s'écoulait entre l'apparition simultanée des étincelles extrêmes et l'apparition de celle du milieu ; les 402 mètres étaient donc parcourus en $\frac{1}{1152000}$ de seconde. M. Wheatstone en conclut que la vitesse de propagation de l'électricité dans un fil de cuivre de $1^{mm}.7$ d'épaisseur est de 463.000 kilomètres par seconde, c'est-à-dire supérieure à la vitesse de la lumière. Mais cette conclusion suppose, à tort, que le temps de la propagation est proportionnel à la longueur du fil. Les expériences de M. Wheatstone ne donnent qu'une limite supérieure de la vitesse cherchée.

En 1850, MM. Fizeau et Gounelle ont tenté de mesurer la vitesse de l'électricité sur les fils télégraphiques des lignes Paris-Amiens et Paris-Rouen. Le principe de l'appareil de M. Fizeau est le même que celui dont il s'était servi pour la mesure de la vitesse de la lumière. Une roue dentée, qui porte 36 dents de platine et 36 dents de bois, ouvre et ferme alternativement le circuit en deux points reliés entre eux par toute la longueur de la ligne ; on obtient ce résultat par deux contacts, dont l'un est toujours interrompu quand

l'autre est établi. Si l'électricité, lancée dans le circuit par la fermeture du premier contact, arrive au second avant que la roue ait tourné d'une dent, elle trouve le second contact encore ouvert, et ne passe pas ; si elle arrive un peu plus tard, elle trouve le contact fermé, et elle passe. On peut ainsi déterminer le temps qu'elle met à franchir la longueur de la ligne.

Les expériences furent faites sur un fil de fer de 4 millimètres de diamètre et de 314 kilomètres de longueur, allant de Paris à Amiens, et sur un autre fil composé de 96 kilomètres de fil de fer et de 192 kilomètres de fil de cuivre (de $2^{mm}.5$), qui faisait partie de la ligne de Paris à Rouen. MM. Fizeau et Gounelle trouvèrent 102.000 kilomètres pour la vitesse de l'électricité dans le fil de fer, et 180.000 kilomètres pour le fil de cuivre.

Ces recherches furent reprises, en 1854, par MM. Guillemin et Burnouf, sur la ligne télégraphique de Toulouse à Foix, à l'aide d'un appareil qui n'était qu'une modification de celui de M. Fizeau. Le circuit avait 164 kilomètres de longueur ; on trouva encore 180,000 kilomètres pour la vitesse dans le fil de cuivre. Mais ces sortes de déterminations sont très difficiles, parce que l'aiguille du galvanomètre ne reste jamais au zéro ; elle indique seulement un minimum de déviation quand le courant ne passe pas, ce qui tient à l'induction qui s'exerce entre deux fils parallèles.

Dans les expériences dont nous venons de parler, l'existence du courant était accusée par un galvanomètre. On pourrait aussi l'observer par l'action chimique sur laquelle sont fondés les télégraphes de Bain, de Caselli, etc. En tout cas, la pratique des télégraphes électro-chimiques montre bien que la transmission des signaux n'a pas lieu instantanément. On sait que les traits et les points se confondent quand le nombre des signaux devient trop grand. Il est visible alors que le courant qui a marqué un point n'a pas encore disparu lorsqu'arrive le courant qui doit marquer le point suivant.

La détermination télégraphique des longitudes fait également ressortir le retard que la propagation de l'électricité dans les fils apporte à la transmission des signaux. Soit t la différence des longitudes, ou le temps qui s'écoule entre les passages d'une même étoile aux méridiens respectifs de deux observatoires. Le signal du premier observateur arrivera au second au bout du temps θ que le courant aura mis à franchir la ligne ; ensuite il s'écoulera encore t' secondes jusqu'à ce que le second observateur constate à son tour le passage de la même étoile ; on aura donc :

$$t = \theta + t'.$$

Alors le second observateur envoie, à son tour, un signal qui arrive au premier observateur t'' secondes après le premier passage, et l'on aura :

$$t'' = \theta + t.$$

Par conséquent, la différence des longitudes t et le temps de propagation θ sont données par les équations :

$$t = \frac{t' + t''}{2}, \qquad \theta = \frac{t'' - t'}{2},$$

t' et t'' étant les différences de longitude apparentes, l'une trop grande, l'autre trop petite de la quantité θ.

Cette méthode, employée par M. Walker, aux États-Unis, entre Cambridge et Philadelphie, dès l'année 1849, a donné une vitesse d'environ 30,000 kilomètres par seconde. O'Mitchell, opérant sur la ligne de Cincinnati à Pittsburg, a trouvé 45,000 kilomètres.

Plus tard, en 1851, M. Gould a pu opérer sur une ligne d'une longueur totale de 1682 kilomètres, qui va de Washington à Saint-Louis, en passant par Pittsburg, Cincinnati et Louisville. Il se servit du télégraphe de Morse. Les fils étaient des fils de fer, de 3 millimètres de diamètre. Avec l'appareil Morse, lorsqu'on ferme le circuit, le courant aimante d'abord un électro-aimant qui attire un fer doux, et par là ferme le courant d'une pile locale ; ce dernier courant aimante à son tour un autre électro-aimant qui agit sur la pointe par laquelle sont marqués les traits sur la bande de papier qui se déroule. Le temps de transmission d'un signal se compose donc du temps de propagation de l'électricité et du temps employé à vaincre l'inertie des organes du récepteur. Voici comment on opère pour éliminer l'intervention de l'appareil :

A la station de départ A, une horloge ferme le circuit à chaque seconde et le laisse fermé pendant une fraction de seconde ; on obtient ainsi, aux deux stations, une série de traits équidistants. Mais, à la station d'arrivée B, un observateur interrompt le courant pendant la durée d'un instant, de manière à produire, dans chaque trait, une solution de continuité tout juste perceptible. La distance qui sépare ce point irrégulier de l'extrémité terminale du trait régulier ne sera pas la même aux deux stations, mais comme elle représente l'*intervalle* de deux interruptions successives, elle sera indépendante du temps employé à vaincre l'inertie de l'appareil ; à la station B, elle sera augmentée par le temps de transmission θ ; à la station A, elle sera diminuée par le temps θ ; en prenant la différence des deux longueurs, mesurées aux deux stations, on aura donc 2θ. Chaque trait fournit ainsi une valeur du temps θ.

Voici quelques résultats de ces expériences :

Stations.	Distances de Washington.	Vitesses observées.
Pittsburg..........	464 kilomètres.	24.850 kilomètres.
Cincinnati.........	1101 —	23.700 —
Louisville.........	1202 —	20.670 —
Saint-Louis........	1672 —	21.700 —

Ces nombres sont les moyennes d'une quarantaine d'expériences pour chaque station; mais les résultats isolés, déduits de 656 comparaisons successives, varient depuis 17.580 jusqu'à 38.980 kilomètres par seconde. On comprend qu'il en soit ainsi en songeant aux nombreuses causes d'erreur qui affectent ces sortes de déterminations. Comme moyenne, M. Gould adopte 25.600 kilomètres.

Les astronomes de Greenwich et d'Édimbourg ont trouvé plus tard 12.200 kilomètres; des mesures faites entre Greenwich et Bruxelles, à l'aide d'un câble sous-marin, ont donné 4.300 kilomètres seulement.

Plus récemment (en 1861), MM. Hirsch et Plantamour, ayant à déterminer la différence de longitude entre les observatoires de Genève et de Neuchâtel, ont opéré sur deux fils de 211 et de 132 kilomètres respectivement. Ils ont trouvé que, pour les courants d'induction, le temps de transmission était proportionnel à la longueur des lignes :

Distances.	Temps de transmission.
—	—
211.2	$0^s.0214$
132.6	$0^s.0151$

Le rapport des distances est égal à 1.59: celui des temps est 1.42, c'est-à-dire sensiblement le même. En moyenne, la vitesse de propagation des courants d'induction, dans un fil de 3 millimètres, a été trouvée égale à 18.400 kilomètres par seconde. Pour les courants ordinaires, on a trouvé 13.900 kilomètres.

Voici encore les résultats des expériences qui ont été faites, l'année dernière, sous les auspices de l'Institut géodésique de Berlin. D'après M. Albrecht, le temps de propagation de l'électricité dans les fils aériens serait égal à $0^s,000026.l$, la longueur l étant exprimée en kilomètres; on en déduit une vitesse de 38,500 kilomètres. Dans les fils souterrains, le temps de propagation était plutôt proportionnel au carré de la longueur l. C'est ce qu'avait aussi trouvé M. Varley, en 1864, pour les câbles sous-marins.

M. Siemens avait proposé un autre moyen de mesurer la vitesse de l'électricité. Un cylindre horizontal, portant des plaques conductrices qui, par l'intermédiaire de l'axe, sont en communication avec le sol, tourne avec une vitesse de 100 tours par seconde. Deux pointes qui communiquent avec les armatures intérieures de deux bouteilles de Leyde (réunies entre elles par les armatures extérieures) sont disposées en face du cylindre sur une ligne horizontale. Lorsqu'on met les armatures extérieures en communication avec le sol, on voit jaillir deux étincelles entre les pointes et la surface du cylindre, et ces étincelles laissent des traces sur les plaques conductrices. Si l'une des pointes est reliée à la bouteille de Leyde par l'intermédiaire

d'un fil télégraphique, son étincelle sera en retard sur celle de l'autre pointe, et la trace qu'elle laissera sur le cylindre tournant ne sera plus sur la même génératrice ; la déviation observée permettra de calculer le retard dû à l'intervention du fil télégraphique, comme dans l'expérience de Wheatstone. Par cette méthode, M. Siemens a, par exemple, mesuré la vitesse de l'électricité dans une colonne liquide formée par une solution de sulfate de zinc contenue dans un tube de caoutchouc de 30 mètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre ; il a trouvé qu'elle depassait 6.000 kilomètres par seconde. Ces expériences ont été faites en 1875.

Faraday a signalé une cause d'erreur qui doit nécessairement fausser les résultats de ces sortes d'expériences, et qui explique les divergences considérables des résultats obtenus par divers observateurs : c'est l'accumulation de l'électricité dans les conducteurs, qu'elle charge comme une bouteille de Leyde. Quand les conducteurs présentent une très-grande surface, l'écoulement de la charge qu'ils ont prise dure un temps appréciable et forme un courant qui peut être accusé par le galvanomètre. Faraday avait observé ce fait un jour qu'il voulut s'assurer de l'isolement parfait de fils destinés à une ligne souterraine. Il avait immergé dans l'eau salée des bobines de fils recouverts de gutta-percha, dont une extrémité seulement communiquait avec l'un des pôles d'une forte pile, tandis que l'autre extrémité était isolée. Le second pôle de la pile était en communication avec l'eau salée. Dans ces conditions, les fils se chargaient d'électricité, et en les détachant de la batterie, on recevait une forte commotion, qui pouvait encore être constatée plusieurs minutes après la séparation de la batterie. L'eau formait, dans ce cas, l'armature extérieure d'une vaste bouteille de Leyde.

Wheatstone a répété ces expériences sur un câble télégraphique destiné à relier le port de la Spezzia à l'île de Corse, et composé de six fils de cuivre, isolés par des enveloppes de gutta-percha et réunis en faisceau par une hélice de fil de fer ; ce câble était placé dans un puits parfaitement sec. L'hélice de fer et les parois du puits jouaient ici le rôle d'armature extérieure. Or, des phénomènes semblables s'observent, bien qu'avec une moindre intensité, toutes les fois que des fils télégraphiques isolés passent dans le voisinage de corps conducteurs. Il en résulte que l'électricité qu'on lance dans le fil commence par être dissimulée, et que l'établissement du courant se trouve ainsi retardé. Voilà pourquoi on a trouvé des vitesses si faibles en opérant sur des câbles sous-marins.

Voici d'ailleurs, un tableau des diverses valeurs obtenues pour la vitesse de l'électricité :

	Fils de fer.	Fils de cuivre.	Conducteur liquide.
Wheatstone	»	460.000	»
Fizeau	100.000	180.000	»
Guillemin	»	180.000	»
O'Mitchell	45.600	»	»
Albrecht	38.500	»	»
Walker	30.000	»	»
Gould	25.600	»	»
Plantamour	18.400	»	»
Id.	13.900	»	»
Greenwich-Édimbourg	»	12.200	»
Greenwich-Bruxelles	»	4.300	»
Siemens	»	»	6000

Dans un mémoire publié en 1876, M. Th. Wand a entrepris de déduire une expression de la vitesse de l'électricité des équations générales de l'électrodynamique. Cette expression est très-différente, suivant qu'on cherche le temps nécessaire pour que l'électricité du courant s'élève de zéro à une certaine valeur i, suffisante pour produire une action sensible, ou qu'on se borne à chercher le temps de la propagation d'un trouble de l'équilibre.

Dans le premier cas, M. Wand trouve que, pour des circuits d'au moins 1.000 kilomètres, le temps de propagation du signal de fermeture ou d'ouverture (le temps nécessaire pour que l'intensité s'élève de zéro à la valeur i, ou tombe de I à i) est proportionnel au produit de la longueur du fil l par sa résistance λ, ou, ce qui revient au même, à $\frac{l^2}{c.s}$. Il dépend en outre, mais à un moindre degré, de la valeur du rapport $\frac{i}{I}$ et de la distance qui sépare le fil considéré du fil de retour.

Pour un fil de cuivre de 2 millimètres, d'une longueur de 10.000 kilomètres, séparé du fil de retour par une distance de 20 mètres, les formules donnent un temps de propagation de $0^s.3$ s'il s'agit du signal de fermeture, et de 3^s, s'il s'agit du signal d'ouverture, en prenant $\frac{i}{I} = \frac{1}{6}$.

Il s'écoulera donc 3 secondes avant que l'intensité primitive I soit tombée à $\frac{1}{6}$ de sa valeur, à la station d'arrivée, après l'ouverture du courant à la station de départ ; et il faudra $0^s,3$ pour que l'intensité, à la station d'arrivée, s'élève de zéro à $\frac{1}{6}$ de sa valeur finale, après la fermeture du courant.

Si la résistance du circuit est relativement faible (s'il n'a qu'une longueur de 60 kilomètres, par exemple), le résultat est tout différent : dans ce cas, l'intensité augmente ou diminue *par oscillations*. Pour un fil de 60 kilo-

mètres, on trouve qu'au bout de $0^s.0013$, l'amplitude de ces oscillations est réduite à $\frac{1}{7}$ de la valeur initiale.

S'agit-il maintenant de la transmission d'un simple trouble de l'équilibre, par exemple d'une décharge, M. Wand trouve que la vitesse de propagation sera toujours inférieure à la vitesse de la lumière, et qu'elle doit diminuer quand la résistance augmente. Pour des résistances relativement faibles (quelques centaines de kilomètres de fil de cuivre), on aura encore des oscillations. Cette conclusion est conforme à l'expérience; il suffit de rappeler à cet égard les décharges oscillantes observées par M. Feddersen. Dans le cas de résistances considérables, la propagation devient continue, et le temps de transmission est encore proportionnel au produit $l.\lambda$, c'est-à-dire à $\frac{l^2}{c.s}$.

On retrouve ainsi les lois que nous avons établies dans le chapitre consacré à la propagation de l'électricité dans l'état variable des tensions, et d'autres résultats théoriques que M. Kirchhoff et sir W. Thomson avaient déjà obtenus de leur côté.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

I

DE LA RÉSISTANCE DES CORPS SOLIDES

Pour chercher les lois de la résistance, il n'est pas nécessaire de connaître la nature particulière de la force qui produit un flux électrique dans le conducteur; absolument comme dans la recherche des conductibilités calorifiques, on ne s'inquiète pas de la nature de la source de chaleur, pourvu qu'elle soit la même dans tous les cas.

Au point de vue expérimental, les physiciens, dans leurs déterminations des conductibilités électriques, se sont placés dans les mêmes conditions que dans l'étude de la chaleur, c'est-à-dire qu'ils ont porté leurs recherches sur des conducteurs linéaires, dont la section était très-petite par rapport à la longueur. Pour les corps solides, dont la résistance diminue très-rapidement quand la section augmente, la relation que l'on établit entre la longueur d'un fil, sa section et sa conductibilité, peut être considérée comme restant toujours la même, quelles que soient ses dimensions, ce qui revient à supposer que l'on peut regarder le fluide comme se propageant toujours par tranches parallèles. Dans les cas de liquides, au contraire, il devient indispensable de vérifier, comme l'a fait Kohlrausch, qu'il en est encore ainsi, lorsque le diamètre du cylindre liquide qui sert de conducteur à l'électricité est de dimension relativement grande.

DE LA RÉSISTANCE DANS LES FILS

Pour déterminer expérimentalement les lois de la résistance des fils métalliques d'après leurs dimensions, M. Becquerel et M. Pouillet se sont servis du rhéomètre différentiel, appareil qui permet de constater l'égalité rigoureuse de deux courants qui le traversent en sens contraires. M. Becquerel a con-

staté, de cette manière, que les deux courants restaient égaux lorsqu'on introduisait dans le circuit du premier un fil de dimensions données, et dans le circuit du second deux brins du même fil de longueur double, trois brins de longueur triple, etc., ou bien un fil de longueur double et de section double, et ainsi de suite. On prouvait ainsi que la résistance était proportionnelle à la longueur, et inversement proportionnelle à la section.

M. Pouillet prenait deux couples thermo-électriques identiques, dont il complétait le circuit par deux fils de même substance et de même épaisseur, mais de longueur différente, et dont une partie était enroulée sur le cadre du rhéomètre. Les longueurs étant dans le rapport de 1 : m, on faisait faire au premier fil un tour, et au second m tours, et l'on voyait l'aiguille du rhéomètre rester au zéro. Le fil le plus long devait donc agir m fois quand le plus court n'agissait qu'une fois sur l'aiguille, le courant était, par conséquent, m fois plus faible dans le fil le plus long. La loi des sections était vérifiée par le même procédé, en faisant faire à deux fils de même longueur des nombres de tours en raison inverse de leur section.

Par ces expériences, on a démontré directement que *la résistance d'un fil est en raison directe de sa longueur et en raison inverse de sa section*, résultat prévu par la théorie de Ohm. En désignant par l la longueur, par s la section, et par c une constante, la résistance peut donc s'exprimer par la formule :

$$r = \frac{l}{cs}.$$

La constante c est ce qu'on appelle le *coefficient de conductibilité;* sa valeur réciproque $\frac{1}{c}$ représente la résistance d'un fil de section et de longueur égales à l'unité. Cette constante varie avec la nature du fil, et doit être déterminée dans chaque cas.

On conçoit maintenant que la loi ci-dessus permette de déterminer la conductibilité électrique c des divers métaux, ou, ce qui revient au même, leur résistance rapportée à l'unité de longueur et à l'unité de section. Il suffit de mesurer la résistance r d'un fil de longueur l et de section s, en cherchant, par exemple, la longueur de fil de platine qu'il faut introduire dans le rhéomètre pour la balancer; on l'exprime ainsi par une certaine longueur du fil type. Ensuite la formule :

$$c = \frac{l}{rs}$$

donne la constante c exprimée dans la même unité arbitraire. On n'obtient évidemment, de la sorte, que les valeurs *relatives* des conductibilités, et on les

rapporte généralement à celle d'un métal convenu (l'argent ou le mercure) qui est prise égale à 100.

On dit que deux conducteurs sont *équivalents* lorsqu'ils présentent la même résistance totale r; il faut pour cela que l'on ait :

$$\frac{l}{cs} = \frac{l'}{c's'}.$$

L'un peut alors remplacer l'autre dans le circuit d'une pile quelconque, sans que l'intensité du courant soit changée. Si les deux fils sont de même nature, on a $c = c'$, et la condition ci-dessus devient :

$$\frac{l}{s} = \frac{l'}{s'},$$

(ce qui ne veut pas dire que les fils soient géométriquement semblables).

La résistance totale r d'un fil de longueur l et de section s représente encore la longueur équivalente l' de fil normal (de section $s' = 1$ et de conductibilité $c' = 1$), car, en posant $s' = 1$, $c' = 1$, on trouve :

$$r = \frac{l}{cs} = l'.$$

C'est dans ce sens qu'on appelle r la *longueur réduite* du fil (l, s, c).

Ces notions sont indispensables pour bien comprendre les procédés de mesure dont nous allons maintenant parler avec plus de détails.

MESURE DES CONDUCTIBILITÉS

Les résultats auxquels conduisent ces mesures nous feront voir l'analogie qui doit exister entre la propagation de l'électricité et celle de la chaleur, et justifieront, par cela même, le point de départ adopté par Ohm dans sa théorie mathématique de la pile.

H. Davy fut le premier qui entrevit les lois de la résistance dans les conducteurs. La marche suivie était celle-ci : Une pile de Wollaston, d'un nombre suffisant d'éléments, produisait un courant qui devenait sensiblement constant quand la pile avait marché quelque temps. Le courant passait à travers un voltamètre et décomposait l'eau. En réunissant par un fil additionnel deux points du circuit situés l'un avant, l'autre après le voltamètre, on pouvait diminuer l'intensité du courant qui traversait le voltamètre jusqu'à faire disparaître l'action chimique. Davy regardait comme équivalents, au point de vue de la conductibilité électrique, deux fils qui, interposés ainsi dans le circuit, arrêtaient la décomposition chimique. Il trouva que deux fils étaient équivalents quand leur longueur était proportionnelle à leur section. Mais il

est évident que ce mode d'opérer laissait beaucoup à désirer, dans un temps où l'on ne connaissait pas encore les piles à courant constant.

M. Becquerel reprit cette étude en introduisant l'emploi du rhéomètre différentiel. Les courants se bifurquaient au sortir de la pile. On avait donc deux courants marchant en sens contraire dans le rhéomètre et qui se réunissaient de nouveau avant de retourner à la pile. De cette manière, les effets de la polarisation des électrodes étaient annulés : quant aux métaux dont il voulait comparer les résistances, il les introduisait dans les deux circuits comme fils de dérivation des courants qui traversaient le galvanomètre.

M. Pouillet employa une méthode différente : il faisait usage, comme M. Becquerel, d'un rhéomètre différentiel dont les fils, aussi identiques que possible, se trouvaient disposés exactement de la même manière par rapport à l'aiguille; mais, de plus, il eut recours à l'emploi des couples thermo-électriques, lesquels ont l'avantage de ne pas introduire d'erreur de polarisation et de ne produire que des courants faibles. Il était important d'éviter l'usage de courants trop forts. Nous pensons, en effet, que la moindre élévation de température modifie la conductibilité des corps. Pouillet employait encore un fil rhéostat. Celui-ci était un fil de platine tendu sur une règle divisée. Lorsqu'on s'était assuré de l'identité parfaite des deux couples thermo-électriques à l'aide du rhéomètre différentiel, on introduisait le rhéostat dans un circuit, et l'aiguille étant amenée au zéro, on intercalait dans l'autre circuit le fil à essayer (l', c', s'). On mesurait alors la longueur du fil de platine (l, c, s), qu'il fallait introduire pour ramener l'aiguille au zéro. Dans ces conditions, la résistance du fil de platine était égale à celle du fil à essayer, d'où la relation :

$$\frac{l}{cs} = \frac{l'}{c's'}$$

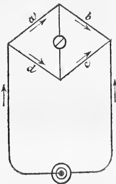
qui donnait le rapport $\frac{c'}{c}$.

Les physiciens qui sont venus après Pouillet ont toujours suivi la même marche; seule, l'unité de comparaison a changé.

Jacobi remplaçait le fil de platine de Pouillet par un rhéostat de mercure. M. E. Becquerel adopta un fil de cuivre ou d'argent bien tendu sur une règle divisée, en même temps qu'il employait un couple hydro-électrique comme source de courant. Il suivait la méthode indiquée plus haut pour se débarrasser des effets de polarisation.

Il existe, enfin, une dernière méthode qui permet de déterminer le rapport de conductibilité et qui est indépendante de la nature de la pile aussi bien que de la résistance du galvanomètre. Cette méthode est fondée sur une propriété des courants dérivés, et connue sous le nom de *Pont de Wheatstone;*

nous en avons donné la théorie plus loin (1). Un galvanomètre occupant la diagonale d'un quadrilatère a, b, c, d, dont les côtés sont proportionnels aux résistances, on a la relation suivante quand l'aiguille du galvanomètre n'est pas déviée :



Pont de Wheatstone.

$$ac = bd,$$

ou bien, en faisant $a = d$,

$$b = c.$$

Si donc b est une résistance de comparaison connue, que l'on peut faire varier à l'aide d'un rhéostat jusqu'à ce que le courant s'annule dans la diagonale, l'équation $b = c$ fait connaître la résistance c qu'il s'agit de mesurer. On peut aussi se servir de la relation :

$$c = b \frac{d}{a}$$

en faisant varier le rapport $\frac{d}{a}$ jusqu'à amener l'aiguille du galvanomètre au zéro. Ce procédé est employé couramment dans les laboratoires.

Nous avons vu que les sources des courants dans les mesures des résistances étaient empruntées aux piles thermo-électriques ou hydro-électriques.

On a fait aussi fréquemment usage des courants alternatifs, produits, par exemple, par la rotation d'un disque d'acier aimanté à l'intérieur d'un multiplicateur, car l'expérience a montré que les résistances mesurées étaient les mêmes que dans l'emploi des courants constants.

Jusqu'à présent, nous avons indiqué les procédés suivis par les physiciens pour déterminer les conductibilités et les résistances des fils métalliques en supposant que nous étions en présence de fils de longueur moyenne. Il convient d'examiner aussi le cas des résistances considérables et de voir comment l'on modifiera les appareils pour mesurer la résistance ou la conductibilité d'un fil télégraphique, par exemple.

On remplace alors le rhéostat de Wheatstone par le rhéostat de Siemens. Celui-ci se compose de 16 bobines de résistance représentant des multiples exacts de l'unité de résistance :

1 . 2 . 2 . 5 . 10 . 10 . 20 . 50
100 . 100 . 200 . 500 . 1000 . 1000 . 2000 . 5000

(1) La méthode a été imaginée par Hunter Christie, en 1833.

Pour les bobines de résistance, on emploie le maillechort, dont la résistance vaut treize fois celle du cuivre. Les extrémités de chaque bobine sont soudées à des plaques de cuivre séparées les unes des autres par des intervalles vides. A l'aide de chevilles métalliques que l'on peut enfoncer dans ces intervalles, on ajoute ou l'on fait disparaître à volonté la résistance d'une bobine quelconque. Avec l'appareil de Siemens, il y a toutes les combinaisons possibles de 1 à 10000.

On peut disposer les bobines de résistance de manière à mesurer les conductibilités. A cet effet, l'une des extrémités du fil de chaque bobine est soudée à une lame de cuivre commune, formant une des électrodes de ce nouveau rhéostat. L'autre électrode est également en cuivre et peut être mise en communication avec l'autre extrémité du fil de chaque bobine par l'intermédiaire de chevilles métalliques. Construisons ainsi un rhéostat avec 6 bobines dont les longueurs sont représentées par les chevilles :

$$1 \;.\; 2 \;.\; 4 \;.\; 8 \;.\; 16 \;.\; 32.$$

Si nous enfonçons les chevilles dans les bobines 4 et 16, par exemple, le courant qui passe dans le rhéostat se partage entre les deux bobines 4 et 16 qui jouent ici le rôle de bobines de dérivation.

En nommant I l'intensité du courant principal, i et i' étant celles des deux bobines de longueur l, l'; on aura, la section et la conductibilité de chaque bobine de résistance étant égale à l'unité :

$$\mathrm{I} = i + i' = \mathrm{A}\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{l'}\right)$$

La conductibilité aura donc pour valeur :

$$\frac{1}{l} + \frac{1}{l'}$$

et la résistance qui en est l'inverse :

$$\frac{1}{\frac{1}{l} + \frac{1}{l'}}.$$

Avec les bobines 4 et 16, on aura :

$$\frac{1}{4} + \frac{1}{16} = \frac{5}{16}$$

pour la conductibilité, d'où $\frac{16}{5}$ pour la résistance.

Diverses unités de résistance ont été proposées. Jacobi avait songé à

prendre pour unité la résistance d'un fil de cuivre de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre de diamètre. E. Becquerel avait proposé l'argent, mais il y a deux raisons qui doivent faire rejeter les fils métalliques comme *unités*. La première est la difficulté de se procurer des fils métalliques de même nature. La seconde est l'impossibilité où l'on est d'obtenir à la filière des fils de même densité et également arrondis. E. Becquerel a montré que la conductibilité des métaux que l'on fait recuire au sortir de la filière entre 500 et 600 degrés est modifiée considérablement. Le rapport entre le pouvoir conducteur des mêmes fils change dans les limites suivantes :

RAPPORT DE LA CONDUCTIBILITÉ DU MÉTAL RECUIT A CELLE DU MÉTAL ÉCROUI

Argent pur	1.0701
Cuivre pur	1.0261
Or pur	1.0166
Platine	1.0130
Fer	1.0101

Ne pouvant être assuré d'une conductibilité constante avec ces métaux, on a choisi le mercure distillé, comme l'avaient ensuite proposé Jacobi et Pouillet. On graduera le tube de verre dans lequel on place le mercure comme on le fait pour un thermomètre. On y introduit une colonne de mercure d'un poids p, que l'on fait glisser d'un bout à l'autre du tube. Si x, x', x'' sont les longueurs successives que prend la petite colonne de mercure, on aura pour les sections correspondantes, ρ étant la densité du mercure :

$$\frac{p}{x\rho}, \quad \frac{p}{x'\rho}.$$

Connaissant les sections, on a pour les résistances de ces différentes longueurs :

$$\frac{x^2\rho}{p}, \quad \frac{x'^2\rho}{p}, \quad \frac{x''^2\rho}{p}.$$

Si on remplit maintenant le tube entier d'une colonne continue de mercure, de la longueur $l = x + x' + \ldots$ satisfaisant à la relation

$$1 = \frac{\rho}{p}\,(x^2 + x'^2 + x''^2 \ldots)$$

on aura ainsi construit un étalon de résistance auquel on pourra comparer un métal quelconque.

On a adopté deux unités de résistance; l'unité Siemens est la résistance d'un prisme de mercure pur de 1^m de long et de 1 millimètre de section à 0 degré. L'unité britannique, à laquelle on donne le nom de *Ohm*, représente 10 000 000 unités électromagnétiques absolues de résistance; on l'a trouvée

égale à la résistance d'un prisme de mercure de 1 millimètre de section et de $1^m.0486$ de long à 0 degré. L'étalon est construit en alliage de platine et d'argent.

On voit que l'on a la relation suivante entre ces différentes unités :

Ohm	=	1.0486	Unité Siemens
Unité Siemens	=	0.9536	Ohm.

Maintenant que nous connaissons les divers procédés suivis pour la détermination du rapport des conductibilités, nous pouvons donner un tableau des nombres publiés par différents physiciens. Nous les rapportons à l'argent, dont la conductibilité a été prise égale à 100 par Becquerel et Matthiessen. Pouillet, dans ses recherches, a pris égale à 100 la conductibilité du mercure, nombre très-incommode à cause de la faible conductibilité de ce métal. Lenz et Arndtsen prenaient = 100 la conductibilité du cuivre. M. Riess a employé un autre procédé, fondé sur l'emploi de son excitateur universel; mais ses nombres s'accordent avec ceux des autres expérimentateurs. Voici ces nombres pour la température de 0 degré.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE A 0 DEGRÉ

Substances.	E. Becquerel.	Lenz.	Matthiessen.	Arndtsen.	Riess.
Argent	100	100	100	100	100
Cuivre	91.4	73.3	77.4	»	66.7
Or	65.5	58.5	55.9	»	59.0
Sodium	»	»	37.4	»	»
Aluminium	44.7	»	33.8	56.4	»
Cadmium	24.6	»	22.1	»	25.7
Zinc	24.2	»	27.4	»	»
Magnésium	»	»	25.5	»	»
Calcium	»	»	22.1	»	»
Potassium	»	»	20.8	»	»
Lithium	»	»	19.0	»	»
Palladium	14.0	»	12.6	»	12.2
Etain	13.7	22.6	11.4	»	9.9
Laiton	»	21.5	»	25.4	18.4
Fer	12.1	13.0	14.4	»	11.9
Cobalt	10.7	»	»	»	»
Nickel	10.4	»	»	»	»
Platine	10.2	10.3	10.5	14.5	10.3
Thallium	»	»	9.2	»	»
Plomb	8.3	10.7	7.8	9.1	7.0
Maillechort	»	»	7.7	»	6.0
Strontium	»	»	6.7	»	»
Arsenic	»	»	4.7	»	»
Antimoine	»	6.5	4.3	»	»
Mercure	1.6	3.4	1.6	»	»
Bismuth	»	1.9	1.2	»	»
Graphite	»	»	0.07	»	»
Charbon des cornues.	»	»	0.04	»	»

Malgré la rigueur de la méthode suivie et l'habileté des physiciens, on trouve entre certains nombres des désaccords considérables (1). Mais on est en droit d'attribuer la différence des résultats à la difficulté où se sont trouvés les expérimentateurs, d'obtenir des échantillons identiquement les mêmes. Cette remarque sera importante lorsque nous voudrons établir un parallèle entre la conductibilité électrique et calorifique. Nous trouvons, en effet, entre ces deux conductibilités, des différences souvent moins grandes que celles que l'on a constatées entre les conductibilités d'un même métal, suivant les observateurs.

Du reste, M. E. Becquerel a fait des recherches sur les conductibilités qu'un même métal peut avoir, suivant les diverses opérations physiques qu'on lui avait fait subir. Il a opéré sur treize hélices faites avec des échantillons de cuivre obtenus par différents moyens et avec de l'argent parfaitement pur.

Ces hélices, placées dans des éprouvettes, ont été plongées dans la glace afin d'opérer à zéro. Quant au rhéostat dont il fit usage, il en avait préalablement déterminé les variations de résistance avec la température, comme nous l'indiquerons plus loin, de manière que, pour ce dernier, les observations étaient ramenées à zéro.

D'après la formule $r = \frac{l}{cs}$, le produit $r.\ s$, pour une même longueur de même métal, doit être une quantité constante. S'il en est autrement, c'est que l'état moléculaire est différent pour un même métal, suivant le mode de préparation qu'on lui a fait subir, et consécutivement, la conductibilité ne sera pas la même. On peut en juger par le tableau suivant :

(1) On n'a pas encore, que nous sachions, expliqué les curieux effets observés par M. C.-M. Guillemin, qui a trouvé que, pour le courant de la batterie, le plomb était meilleur conducteur que le cuivre, tandis que le contraire a lieu pour le courant de la pile. En transmettant, par exemple, le même courant par un fil de cuivre et par un fil de plomb, tendus parallèlement, M. Guillemin a vu des bouts de fil de fer s'échauffer davantage du côté du cuivre quand le courant était fourni par une pile, et du côté du plomb quand il était fourni par une batterie.

FIL SOUMIS A L'EXPÉRIENCE — Nature du métal recuit dans l'hydrogène. —		Longueur totale du fil. —	Diamètre des fils (calculé par le poids et la densité). —	Résistance de 1m du fil à 0° en divisions du rhéostat. div.—	Produit de la résistance de 1m du fil par le carré du diamètre (quantité proportionnelle à *r. s*). —	Résistance moyenne à 0° du fil de 1m sur 1mm de diamètre. —	Pouvoir conducteur à 0° par rapport à l'argent pur. —
Cuivre pur galvanique fondu, puis tiré à la filière............	1°	3m.160	0.2625	154.419	10.6395	10.5400	89.14
	2°	2m.515	0.2625	151.532	10.4405		
Cuivre pur galvanique très-malléable et non fondu............	1°	3m.000	0.5887	28.715	9.9515	10.0034	93.92
	2°	1m.650	0.4296	54.398	10.0413		
	3°	2m.480	0.2647	143.406	10.0499		
	4°	1m.500	0.2647	141.539	9.9728		
Autre cuivre galvanique pur...............		2m.980	0.4327	53.475	9.9944	9.9944	94.01
Cuivre pur provenant de la précipitation de l'acétate de cuivre par le sucre, puis fondu et tiré à la filière....	1°	2m.117	0.5889	29.355	10.1800	10.1945	92.16
	2°	1m.848	0.4329	55.135	10.2082		
Argent pur retiré du chlorure, puis fondu et tiré à la filière...	1°	3m.080	0.6644	21.418	9.4558	9.3959	100.00
	2°	3m.080	0.5882	26.856	9.2922		
	3°	2m.480	0.4333	50.496	9.4796		
	4°	1m.960	0.2606	137.792	9.3561		

A l'inspection de ce tableau, on voit que la loi des sections se vérifie. En même temps, on constate que pour un même métal parfaitement pur, le pouvoir conducteur peut varier de près de 5 pour 100. Ces résultats permettent d'interpréter les différences souvent considérables que l'on rencontre dans les conductibilités données par des expérimentateurs différents.

VARIATION DE LA CONDUCTIBILITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE

Un grand nombre de physiciens , parmi lesquels on doit citer Becquerel, Arndtsen, Muller, Matthiessen, de la Rive se sont occupés de cette question. M. E. Becquerel formait des hélices des métaux dont il voulait étudier la résistance. Ces hélices, renfermées dans des éprouvettes, étaient plongées dans des bains à température fixe. Il a trouvé ainsi que les changements de résistance sont sensiblement proportionnels aux variations de température entre 0 et 100 degrés, c'est-à-dire qu'en nommant R_o et R_t, les résistances à 0 degré et à $t°$, et a un coefficient d'augmentation de résistance pour 1° de température, on avait la relation :

$$(1) \quad R_t = R_o \ (1 + at)$$

d'où :

$$C_t = C_o \ (1 - at)$$

C_o, C_t étant les conductibilités à 0 degrés et à $t°$.

Arndtsen est arrivé, de son côté, aux mêmes relations, mais il a montré que pour le fer, la formule (1) ne s'appliquait plus au-delà de 30 degrés, et qu'il convenait, dans ce cas, d'adopter la formule :

$$R_t = R_o \ (1 + at + bt^2).$$

Voici les valeurs de a d'après Becquerel :

Mercure	0.001040
Platine	0.001861
Or	0.003397
Zinc	0.003675
Argent	0.004022
Cadmium	0.004040
Cuivre	0.004097
Plomb	0.004349
Fer	0.004726
Étain du commerce	0.005042
Étain assez pur	0.006188

Matthiessen a représenté les conductibilités par la formule :

$$C_t = C_o(1 - 0.0037647t + 0.000009834t^2)$$

dans laquelle le premier coefficient 0.0037674 *reste le même* pour tous les métaux. Le second coefficient, seul variable, est, comme on le voit, bien plus petit que le premier, de sorte que l'on peut regarder ce terme en t^2 comme une correction qui, insensible quand la température est relativement faible, croît avec celle-ci :

Voici quelques nombres, empruntés à un mémoire de MM. Matthiessen et de Bose, qui montrent bien que la conductibilité varie de la même manière pour deux métaux différents :

CONDUCTIBILITÉ ENTRE 0 ET 100 DEGRÉS

Température.	Cuivre doux — Observation I.	Cuivre doux — Observation II.	Cadmium — Observation I.	Cadmium — Observation II.	Formule générale.
0° centigrades	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
20° —	92.8	92.4	92.4	93.4	92.8
40° —	86.3	85.6	85.7	87.2	86.3
60° —	80.4	79.6	79.8	81.4	80.4
80° —	75.1	74.4	74.8	76.0	75.2
100° —	70.5	70.1	70.6	71.0	70.7

On voit que les écarts de la formule sont de l'ordre des erreurs d'observation.

Il est bon de faire remarquer ici que la formule de Matthiessen diffère peu de l'expression suivante :

$$C_t = \frac{C_o}{1 + 0,00376 . t},$$

où le dénominateur est presque exactement égal au binôme de dilatation des gaz. La résistance des métaux serait, d'après cela, proportionnelle au binôme $(1 + 0.00376\, t)$.

Nous emprunterons encore à M. Matthiessen un autre tableau où il compare les conductibilités relatives de divers métaux (les nombres, rapportés à l'argent, semblent en général trop forts, et ils sont différents de ceux que le même observateur avait publiés antérieurement).

CONDUCTIBILITÉS RELATIVES

	à 0°.	à 100 degrés (Argent à 0° = 100).	à 100 degrés (Argent à 100° = 100).
Argent écroui	100	71.5	100
Cuivre —	99.95	70.3	98.2
Or —	77.96	55.9	78.1
Zinc	29.02	20.7	28.9
Cadmium	23.72	16.8	23.4
Étain	12.36	8.7	12.1
Plomb	8.32	5.9	8.2
Arsenic	4.76	3.3	4.7
Antimoine	4.62	3.3	4.6
Bismuth	1.25	0.9	1.23

La dernière colonne fait voir que les rapports sont les mêmes à 0 et à 100 degrés.

Une double remarque qui n'a jamais été faite pourra nous éclairer sur le sens que l'on pourrait attacher au coefficient de t^2. Si le coefficient de conductibilité électrique était, par la nature du fluide, indépendant des variations de température, il devrait toutefois varier avec celles-ci, puisque les dimensions d'un fil métallique venant à changer, la conductibilité proportionnelle à $\frac{s}{l}$ augmenterait dans le rapport $\frac{(1 + at)^2}{(1 + at)}$. Par conséquent, si la conductibilité électrique était représentée par une formule générale telle que celle-ci :

$$c_t = c_0(1 \pm at \pm bt^2 \pm \ldots),$$

nous sommes certains que les termes positifs (puisque la conductibilité électrique diminue avec la température) seraient fonctions de la dilatation linéaire. Les coefficients pourraient donc être de même ordre de grandeur que cette dilatation. Or, c'est ce que nous pouvons vérifier. Si nous calculons le coefficient de t^2 dans la formule de Matthiessen pour les différents métaux à l'aide de la formule des résistances, nous trouvons :

	Coefficient de t^2.			Coefficient de dilatation.
Cu	0.00000861	2 Cu	0.00001722	0.00001717
Zn	0.00001080	2 Zn	0.00002160	0.00002942
Au	0.00001232	1 Au	0.00001232	0.00001552
Pt	0.00002199	1/2 Pt	0.00001099	0.00000856
Hg	0.00002826	6 Hg	0.00016956	0.00017905
Pb	0.00000737	4 Pb	0.00002948	0.00002866
Fe	0.00000559	2 Fe	0.00001118	0.00001258
Sn	0.00000416	5 Sn	0.00002080	0.00002283
Ag	0.00000899	2 Ag	0.00001798	0.00002083

D'après cela, on pourrait conclure que, si l'on pouvait s'opposer à la dilatation des métaux sous l'influence de la chaleur, la variation de la conductibilité électrique, en fonction de la température, serait donnée pour tous les métaux par la formule :

$$c_t = c_0(1 - 0,003767\,t)$$

Lenz a étudié les variations de la conductibilité des métaux de 100 à 200 degrés. Dans ces limites, la loi de la résistance se vérifie encore sensiblement.

Voici les nombres qu'il a publiés en les ramenant à l'argent pris égal à 100.

	Argent.	Cuivre.	Or.	Étain.	Laiton.	Fer.	Plomb.	Platine.
A 0 degré	100	73.3	58.5	22.6	21.5	13.0	10.7	10.3
A 100 degrés	69.2	53.5	47.8	15.0	18.2	7.9	7.0	8.0
A 200 —	50.4	40.2	39.9	10.8	15.7	5.1	4.96	6.6

Muller a déterminé la résistance dans trois fils, l'un de fer, l'autre de cuivre et le troisième de platine, en les portant successivement à des températures de plus en plus élevées, puis examinant ensuite la résistance lorsque ces fils étaient ramenés à la température initiale. Il constata ainsi que, pour le fer et le cuivre, la résistance avait changé, tandis que pour le platine, elle était redevenue exactement la même. Ceci confirme les expériences de E. Becquerel que nous avons précédemment rappelées, et qui montrent l'influence des actions physiques sur l'état moléculaire de certains corps. Il semble qu'il se produise un phénomène analogue à ce qui se passe, lorsqu'un corps élastique ayant été soumis à une traction tellement considérable que l'on a dépassé la limite d'élasticité, il ne puisse plus revenir exactement à son premier état moléculaire. Voici les résultats des expériences de Muller :

FIL DE FER		FIL DE CUIVRE		FIL DE PLATINE	
Température.	Résistance.	Température.	Résistance.	Température.	Résistance.
21 degrés.........	690	21 degrés......	864	21 degrés......	1985.5
285 —	1660	Rouge naissant.	2100	Rouge naissant.	4300
Change de couleur.	2250	Cramoisi.......	2450	Rouge.........	4700
Gris foncé........	2460	Rouge brique...	3300	Cerise.........	5050
Rouge naissant....	3050	Rouge clair....	4700	Orange........	5400
Rouge sombre.....	3200	21 degrés......	910	Jaune clair....	6000
Cerise............	3650			21 degrés......	1984
Orange...........	4550				
Blanc.............	4880				
21 degrés.........	727				

Il faut enfin citer les expériences de M. L. de la Rive, d'après lesquelles la conductibilité des métaux *diminue quand la température augmente*, ou plutôt *quand les métaux se dilatent*, car, à la température de la fusion, les métaux qui se dilatent par la solidification (bismuth, antimoine) sont meilleurs conducteurs à l'état liquide, les autres à l'état solide. C'est ce que montre le tableau ci-après :

CONDUCTIBILITÉS RAPPORTÉES A CELLE DU MERCURE (A 21 DEGRÉS)

Température.		Zinc.	Cadmium.	Étain.	Plomb.	Bismuth.	Antimoine.
860 degrés		»	»	1.42	0.77	0.60	0.78
440 —		2.58	2.62	»	»	»	»
358 —		»	»	1.88	0.96	0.71	»
Point de fusion.	État liquide.	2.6	2.8	2.0	1.0	0.73	0.84
	État solide..	5.2	5.0	4.4	1.9	0.34	0.59

Avant d'aborder la comparaison des conductibilités électrique et calorifique, il est indispensable de compléter ce que nous savons sur les résistances, en indiquant les procédés suivis pour les déterminer en valeur absolue.

MESURE DES RÉSISTANCES EN UNITÉS ABSOLUES

Les méthodes suivies par Weber et le Comité britannique reposent sur l'emploi de courants d'induction instantanés ou périodiques. Ces méthodes ont conduit à des résultats différents pour la valeur de l'unité Siemens, en unités absolues. Faut-il attribuer ces écarts à la variation d'intensité des courants employés ?

M. Lorenz a indiqué la méthode suivante, dans laquelle on n'emploie que des courants constants et on ne mesure que des longueurs et des temps. La résistance à évaluer est mise en communication par l'intermédiaire d'un galvanomètre avec deux ressorts qui pressent, l'un le centre, l'autre le bord d'un disque métallique qui peut tourner dans l'intérieur d'une bobine creuse. Quant au fil enroulé sur la bobine, il joint une des extrémités de la résistance au pôle d'une batterie, dont l'autre pôle est joint à l'autre extrémité

de la résistance. Le circuit du galvanomètre joue le rôle de circuit dérivé. Si l'on nomme I l'intensité du courant principal, Δ la différence des deux valeurs du potentiel aux deux extrémités du fil de résistance cherchée R, le courant dérivé passant dans le galvanomètre, en vertu de cette différence Δ, on a :

$$\Delta = RI.$$

Si l'on fait alors tourner le disque de cuivre dans un sens convenable, on produit des courants d'induction qui, pour une rotation n, ramènent l'aiguille du galvanomètre à zéro. En nommant D la différence des valeurs du potentiel aux deux ressorts pour un courant d'intensité I et une vitesse d'un tour par seconde, on aura DIn pour une rotation n et une intensité I. Et lorsque l'aiguille est au zéro :

$$\Delta = DIn = RI$$

d'où :

$$R = Dn$$

On est donc ramené, dans cette méthode, à mesurer la vitesse de rotation. Les expériences duraient de trois à quatre minutes et les vitesses étaient de 1 à 2 tours par seconde. Quant à D, on en calcule la valeur d'après les dimensions de l'appareil. La valeur de l'unité Siemens, évaluée en Ohm, a été trouvée, pour deux bobines différentes, de 0.932 à 0.936. On sait que Weber avait donné 1.0257 ; Kohlrausch, 0.9717 ; le Comité britannique, 0.9629 et 0.9564 (1).

DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES ET CALORIFIQUES

La comparaison de ces conductibilités nous conduit à un résultat remarquable, à savoir qu'il y a proportionnalité entre les conductibilités électriques et les conductibilités calorifiques.

Voici, en effet, le tableau de ces diverses conductibilités :

COEFFICIENTS DE CONDUCTIBILITÉ

	CALORIFIQUE	ÉLECTRIQUE	
	Wiedemann et Franz.	Lenz.	Riess.
Argent	101.0	100	100
Cuivre	73.6	73.3	66.7
Or	53.2	58.5	59
Laiton	23.6	21.5	18.4
Étain	14.5	22.6	10.0
Fer	11.9	13.0	12.0
Plomb	8.5	10.7	7.0
Platine	8.4	10.3	10.5
Bismuth	1.8	1.9	»

(1) *Annales de Poggendorff*, 1873, t. XIX, p. 251.

S'il n'y a pas identité absolue, cela tient à la difficulté dans laquelle se sont trouvés les expérimentateurs d'opérer sur des métaux parfaitement identiques, et l'on sait l'influence que la structure des métaux et le travail auxquels ils sont soumis ont sur leurs propriétés physiques. C'est ainsi qu'il y a souvent moins de différence entre les conductibilités électriques et calorifiques d'un même métal qu'entre sa conductibilité électrique, d'après deux expérimentateurs différents opérant sur des échantillons différents.

Nous pouvons donc regarder la proportionnalité comme une loi exacte. Et nous aurons l'occasion, lorsque nous étudierons l'état variable dans un conducteur, de rapprocher les propriétés électriques et calorifiques. Mais nous pouvons aller plus loin et dire, avec M. Lorenz, que le rapport des conductibilités d'un métal pour la chaleur et l'électricité *est égal à la température absolue*, lorsqu'on l'exprime en unités absolues.

En effet, M. Lorenz (1) a proposé de ramener le degré de température aux mêmes unités que celles employées dans la théorie de l'électricité.

Le degré de température en mesure absolue serait *l'élévation de température qui fait naître une chaleur égale à l'unité de travail* dans le même nombre d'atomes que l'unité d'électricité dégage d'un électrolyte normal (du type RCl), et l'unité de travail est le produit de 1 millimètre par l'unité de force.

On sait que, d'après Weber, un courant d'intensité électro-magnétique égale à 1 décompose en 1 seconde $0^{mgr}.009376$ d'eau, c'est-à-dire met en liberté $0^{mgr}.001042$ d'hydrogène, savoir $\frac{1}{960}$ milligramme. La même quantité d'hydrogène se dégage dans la décomposition de l'acide chlorhydrique concentré, à savoir $\frac{1}{960}$ atome d'hydrogène et autant de chlore, c'est-à-dire un nombre d'atomes égal à celui que renferme $\frac{1}{480}$ milligramme d'hydrogène. En prenant pour calorie la quantité de chaleur qui élève de 1 degré centigrade la température de 1 milligramme d'eau, et pour chaleur spécifique à volume constant (qui est la vraie chaleur spécifique) le nombre 2.436, le même pour tous les gaz simples d'après la loi de Dulong, on en conclut qu'il faudra $2.436 \, \frac{1}{480}$ calories pour échauffer d'un degré centigrade le nombre d'atomes contenu dans $\frac{1}{480}$ milligramme d'hydrogène. L'équivalent d'une calorie est ici dans les unités que nous adoptons $E = 433^{mgm}.10$. En adoptant, d'un autre côté, l'unité de force de Gauss, c'est-à-dire la force capable

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLVII, p. 433.

de donner en 1 seconde une accélération de g millimètres à 1 millimètre cube d'eau, savoir : $\frac{1}{9806}$ milligramme, on en déduit la valeur du milligramme en unités absolues :

$$1 \text{ milligramme} = 9806 \text{ unités absolues.}$$

d'où :

$$E = 433 \times 9806.10^3 = 425.10^7 \text{ unités absolues.}$$

Pour échauffer d'un degré centigrade 1 milligramme d'hydrogène, il faudra donc une quantité de chaleur équivalente à :

$$2.436 \, E = 1035.10^7.$$

Et pour échauffer d'autant le nombre d'atomes que renferme $\frac{1}{480}$ milligramme d'hydrogène, il faut une quantité de chaleur équivalente à :

$$1035.10^7 . \frac{1}{480} = 216.10^5 \text{ unités absolues}$$

Donc la quantité de chaleur équivalente à une unité absolue produit, dans le même nombre d'atomes, une élévation de température égale à $\frac{1}{216.10^5}$ de degré centigrade ; il s'ensuit que l'on a :

$$1 \text{ degré centigrade} = 216.10^5 \text{ degrés absolus.}$$

Il nous est maintenant facile de comparer les conductibilités électrique et calorifique d'un même métal. Nous prendrons un métal idéal dont la conductibilité électrique serait égale à l'unité, celle de l'argent étant supposée $= 100$. Ce même métal aurait une conductibilité calorifique égale à l'unité. Or, si l'on se reporte aux conductibilités calorifiques absolues en unités Peclet (calorie, seconde, mètre carré, millimètre d'épaisseur), on a d'après les recherches de Neumann :

Argent	150.0
Cuivre	110.8
Laiton	30.2
Zinc	30.7
Maillechort	10.9
Fer	16.4
Métal idéal	1.5

Pour ramener ces nombres aux unités absolues de Lorenz, telles qu'elles viennent d'être définies, il suffit de multiplier chacun de ces nombres par le rapport :

$$\frac{425.10^{10}}{216.10^5.10^3} = 1.9676.$$

et l'on aura le tableau suivant des conductibilités thermiques en unités absolues :

Argent....................	29600
Cuivre....................	21800
Laiton....................	5942
Zinc......................	6041
Maillechort...............	2145
Fer.......................	3226
Métal idéal...............	296

Connaissant maintenant les conductibilités thermiques, il nous est facile de les comparer aux conductibilités électriques en mesures absolues. On sait, en effet, que l'unité de résistance Siemens (qui est la résistance d'une colonne de mercure de 1 mètre de long et de 1 millimètre carré de section) est d'après Weber :

$$S = 1.0257.10^{10} \text{ en unités absolues,}$$

ce qui donne pour la résistance d'une colonne de mercure de même section et de 1 millimètre de long, $1.0257.10^7$. Or, la conductibilité relative du mercure à 0 degré étant de 1.72, celle de l'argent étant 100 et celle du métal idéal 1, on aura pour la résistance absolue d'un millimètre de ce métal :

$$1.72 \times 1.0257.10^7 = 1.764.10^7$$

et pour la conductibilité :

$$\frac{1}{1,764.10^7}$$

La loi de Lorenz est celle-ci : *Le rapport de la conductibilité thermique d'un métal à sa conductibilite électrique est égal à la température absolue.* Il en résultera que pour le métal idéal, ce rapport qui est :

$$296 \times 1,764.10^7 = 522.10^7$$

doit être égal à la température absolue à zéro en degrés absolus. Or, la température absolue à zéro en degrés absolus est de 274 degrés, qui, transformés en degrés absolus, donnent :

$$T_0 = 273.216.10^5 = 589.10^7$$

On obtient donc 522 au lieu de 589. Si l'on songe à l'incertitude des conductibilités thermiques, on doit regarder cet accord comme très-remarquable.

Ce qui donne une grande importance au théorème de M. Lorenz, c'est que, si on admet la relation qu'il établit entre les deux conductibilités, les lois de la propagation de l'énergie dans un conducteur deviennent identiques, que cette énergie soit propagée à l'état de chaleur ou à l'état d'électricité,

pourvu qu'elle le soit *par conduction* ; car cette propagation dépend alors d'une équation différentielle où l'on peut à volonté mettre la température absolue T à la place du potentiel V.

VARIATION DE LA CONDUCTIBILITÉ AVEC L'ILLUMINATION

L'influence de la lumière sur la conductibilité électrique a été étudiée par quelques physiciens dans ces dernières années. C'est un sujet intéressant, mais encore très-obscur. Depuis longtemps, on avait voulu trouver une analogie entre l'électricité et la lumière. La vitesse de propagation de l'électricité, que nous étudierons dans un chapitre spécial, est de même ordre de grandeur que celle de la lumière, et il ne serait pas impossible que l'éther fût le fluide qui produit l'électricité. Dès lors nous ne devons pas nous étonner que la conductibilité d'un métal soit différente, suivant qu'il demeure dans l'obscurité ou qu'on l'expose à l'action de la lumière.

W. Smith, le premier, a signalé l'influence de la lumière sur la conductibilité électrique du sélénium. Sale (1) étudia cette influence sur le sélénium rendu cristallin par une élévation de température de 100° à 150 degrés. Mais la forme cristalline était défavorable à la démonstration rigoureuse de ce phénomène, car les effets ne paraissaient pas constants. W. Siemens (2) est parvenu à préparer un sélénium à grains grossiers possédant une conductibilité presque métallique qui se conserve sans altération et décroît comme les métaux par l'élévation de la température. Pour obtenir ce sélénium, W. Siemens portait le sélénium amorphe à la température de 210 degrés, et maintenait quelque temps ce degré de température. L'action de la lumière est beaucoup plus grande sur ce sélénium et paraît constante. En soudant deux spirales plates à environ 1 millimètre l'une de l'autre dans la masse du sélénium, W. Siemens a obtenu un appareil très-sensible à la lumière, un véritable photomètre. Il a d'abord constaté que tout échauffement *diminue* la conductibilité du sélénium, tandis que la lumière diffuse du jour *double* cette conductibilité, et la lumière solaire la rend *décuple*. L'influence de la lumière est donc ainsi parfaitement démontrée. Mais cet accroissement de la conductibilité par l'illumination disparaît extrêmement vite. Siemens a cherché la relation qui pouvait exister entre l'intensité lumineuse et l'accroissement de la conductibilité. Il a trouvé que celle-ci varie à peu près proportionnellement à la racine carrée de l'intensité.

Mais il fallait montrer que l'influence de la lumière sur la conductibilité

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CL, p. 333.
(2) *Annales de Poggendorff*, 1875, t. CLVI, p. 334.

électrique était un phénomène général et qui ne s'appliquait pas seulement au sélénium. C'est ce que R. Bernstein (1) a fait récemment. Il a opéré sur de l'or, de l'argent et du platine.

L'or était pris en feuilles battues étalées sur du verre, le platine et l'argent sous forme de dépôts miroitants. Il a pu constater ainsi, d'une façon indubitable, l'influence de la lumière. Mais quant à mesurer cette influence, il ne semble pas que l'on puisse facilement y réussir. En effet, Bernstein a obtenu des nombres différents suivant les appareils avec lesquels il mesurait la résistance électrique. Par la méthode de Wheatstone, l'action de l'éclairement n'a diminué la résistance que de 0.01 pour 100. La méthode d'induction électro-magnétique de Weber, qui n'exige que des courants faibles et de courte durée, lui a donné des nombres trois fois plus grands.

Enfin, en se servant de la méthode de l'amortissement des oscillations d'une aiguille du galvanomètre due aussi à Weber, on trouve, d'après Bernstein, que les résistances du platine, de l'or, de l'argent, diminuent d'environ 3, 4, 5 pour 100 sous l'influence de la lumière.

La discordance des résultats montre que l'on n'est pas encore arrivé à pouvoir mesurer l'action de la lumière sur la conductibilité électrique, mais l'influence de cette action n'en reste pas moins un fait acquis.

II

DE LA RÉSISTANCE DANS LES LIQUIDES

La détermination de la résistance dans les liquides peut être faite au moyen d'une méthode analogue à celle qui sert pour les métaux. Il suffira de rapporter la résistance d'un liquide à celle que produirait un fil de métal d'une certaine longueur. Mais nous nous trouvons ici en présence de phénomènes de polarisation qui nécessitent des dispositions spéciales.

Pouillet compléta ses recherches sur la conductibilité des solides par celles sur la conductibilité des liquides. Il commença par vérifier la loi de la résistance en fonction de la longueur et de la section, en opérant avec des colonnes

(1) *Philosophical Magazin*, 5e série, t. III, p. 481.

liquides renfermées dans des tubes de dimensions connues. Il compara ensuite la conductibilité d'une solution saturée de sulfate de cuivre contenue dans un tube de 1 mètre de long et de $0^m.02$ de diamètre, à celle d'un fil de platine de $0^{mm}.144$, et il trouva qu'il en fallait une longueur de 200 mètres pour produire une résistance égale à celle de la solution cuivrique.

E. Becquerel, dans l'ensemble de ses recherches, s'est arrêté à la disposition suivante, qui permet de neutraliser les effets de la polarisation.

Le courant, au sortir de la pile, se divise en deux circuits qui donnent lieu à deux effets inverses dans un galvanomètre différentiel.

Dans le premier circuit se trouve, entre la pile et le galvanomètre, un fil fin d'une longueur suffisante pour offrir une certaine résistance à la conductibilité, et qui reste fixe dans le cours des expériences.

Dans le second circuit, on interpose une petite cuve à section rectangulaire de 7 centimètres de largeur sur autant de hauteur, et de 30 centimètres de longueur. Deux lames métalliques sont placées dans cette cuve et ont à peu près la même section ; l'une est fixée, et l'autre mobile parallèlement à elle-même dans le sens de la longueur de la cuve, de sorte qu'en versant dans cette cuve le liquide sur lequel on veut expérimenter, on interpose toujours dans le circuit un prisme liquide de même section et de longueur variable.

Dans le même circuit, on place à côté de la cuve une hélice de résistance connue.

L'équilibre de résistance étant établi, si l'on vient à enlever cette dernière hélice, il faut ajouter une longueur de liquide équivalente, pour ramener l'aiguille du rhéomètre au zéro, indépendamment de toute polarisation d'électrode, puisque la résistance que l'on enlève et la colonne liquide que l'on ajoute appartiennent au même circuit. Il est indispensable d'employer ce procédé, lorsque l'on veut déterminer la résistance de liquides tels que l'acide nitrique, l'eau acidulée par l'acide sulfurique, etc..... Les électrodes étant des lames de platine, il y a polarisation, c'est-à-dire production d'une force électro-motrice inverse, par conséquent diminution de l'intensité des courants. Si donc la colonne liquide et la résistance de comparaison faisaient partie de deux circuits différents, l'intensité venant à varier dans le cours d'une expérience, on obtiendrait des résultats inexacts.

La seconde disposition, qui consiste à placer la résistance dans le premier circuit, et la colonne liquide dans le second, convient surtout lorsque l'on veut mesurer la résistance de solutions salines.

Dans ce cas, on élimine toute polarisation, en ayant soin d'employer comme électrodes métalliques des plaques de métal de même nature que celui qui forme la base des sels dissous. En effet, lorsque le courant passe dans le circuit, les dissolutions sont décomposées, et il se dépose du métal au pôle

négatif; mais la lame positive s'altère simultanément et diminue de poids d'une quantité précisément égale à celle qui s'est déposée au pôle négatif, d'où il suit que ces dissolutions conservent le même degré de concentration.

La loi des longueurs et des sections se vérifiant pour les liquides comme pour les solides, il est facile, par ce moyen, de ramener la résistance d'une colonne liquide de section donnée à celle d'un fil d'une section beaucoup plus faible.

C'est ainsi qu'out été obtenus les différents tableaux qui donnent le rapport des résistances de divers liquides à l'argent pur, par exemple.

Voici un tableau d'après E. Becquerel :

	Température.	Résistance d'une colonne cylindrique de 1 mètre de longueur et de 1mm de diamètre.	Résistance par rapport à l'argent à 0° des liquides à la température de la 2e colonne.
Argent pur	0°	9.39590	1
Eau acidulée par l'acide sulfurique, Eau = 9 volumes. Acide : 1 vol.	10°.00	12.309027	1310042
Acide nitrique du commerce à 36 degrés	19°.50	8.913453	948653
Dissolution de sulfate de cuivre pur, saturée à 19 degrés	19°.00	129.556748	13788657
Dissolution de sulfate de cuivre du commerce, acidulée à 1/100	19°.00	87.091132	9269057
Dissolution saturée de chlorure de sodium	20°.00	22.244176	2367424
Dissolution de sulfate de zinc saturée	19°.80	120.587432	12834048

Le sens qu'il faut attacher à ces résistances est le suivant :

Si l'on avait pu comparer directement une colonne liquide de 1 millimètre de section à un fil d'argent de 1 millimètre aussi, il aurait fallu une longueur de 1310042 mètres de fil d'argent, pour faire équilibre à une colonne d'eau acidulée de 1 mètre de longueur.

M. E. Becquerel s'est aussi appliqué à rechercher la conductibilité dans des liquides renfermés dans les tubes capillaires. Or, le cas des tubes capillaires pour des liquides correspondrait pour les métaux aux sections de grandes dimensions. Il était donc intéressant de rechercher si, pour les liquides renfermés dans les tubes capillaires, les lois de la longueur et de la section en fonction de la résistance se vérifient.

Voici un résultat de ces expériences :

Tubes capillaires.	Résistance observée d'une longueur de 50mm par rapport aux divisions du tube, et cela à la même température.	Diamètres des tubes.	Carré des diamètres.	Produit de la résistance par le carré du diamètre.	Résistance calculée par la loi des diamètres.	Différences.
N° 1...............	16.40	1mm.8576	3.4506	56.5901	16.40	+ 0.00
N° 4...............	60.90	0mm.9552	0.9124	55.5670	62.20	+ 1.30
N° 3...............	192.60	0mm.5367	0.2880	55.4688	195.90	+ 3.30
N° 2...............	262.20	0mm.4584	0.2102	55.1002	269.30	+ 7.10
N° 5...............	408.50	0mm.3660	0.1340	54.7259	422.40	+ 13.90
Tubes ayant servi de tige à un thermomètre de 2/10 millimètre environ.	Max. 969.00	0mm.2364	0.0559	54.1671	1012.4	+ 43.40
	Min. 909.90	*Id.*	*Id.*	50.8634		+ 102.50

Les résistances calculées l'ont été dans l'hypothèse où le produit de ces résistances par les carrés des diamètres serait égal à 56.5901.

On voit que les nombres contenus dans la quatrième colonne ne sont pas égaux et diminuent avec le diamètre.

Il est vrai que l'on peut se demander si l'action moléculaire exercée entre les parois des tubes et les liquides modifie la conductibilité électrique, de manière à ce que le pouvoir conducteur augmente un peu, à mesure que les espaces capillaires sont plus petits.

E. Becquerel a proposé l'emploi des rhéostats liquides à tubes capillaires, pour la mesure des grandes résistances.

La loi des longueurs se vérifiant d'une manière suffisamment exacte, ainsi que la loi des sections, puisqu'il faut prendre des tubes capillaires de 2/10 de millimètre pour que l'écart soit considérable, on peut, à l'aide de tubes bien calibrés, exécuter des comparaisons entre des limites très-étendues.

C'est ainsi qu'un tube capillaire de 1/3 de millimètre de diamètre, renfermant une dissolution saturée de sulfate de cuivre à + 10 degrés, équivaut à 20 kilomètres de fil de cuivre de même diamètre, pour chaque millimètre de longueur.

Pour se mettre à l'abri des phénomènes de polarisation, les physiciens ont aussi imaginé d'employer, dans la mesure des résistances des liquides, non plus des courants hydro-électriques, mais des courants d'induction.

C'est ainsi que Kohlrausch et O. Grotrian (1), dans leurs recherches sur la conductibilité des chlorures alcalins et alcalino-terreux en solution aqueuse, employaient comme source d'électricité un disque d'acier aimanté faisant 75 tours par seconde à l'intérieur d'un multiplicateur de 2700 tours. La force électro-motrice ainsi produite changeait 150 fois de signe par seconde, et équivalait à 3 éléments de Daniell. Les courants alternatifs ainsi produits

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CLIV, p. 1, 2, 215.

enlevaient toute polarisation; et comme on peut constater, ainsi que l'ont fait ces auteurs, que la résistance mesurée était la même avec des courants constants et des courants alternatifs, il en résulte que l'on peut avantageusement substituer cette source d'électricité à celle des piles.

Nous ne citerons que pour mémoire une méthode proposée par Overbeck (1), mais qui ne paraît pas devoir donner de bons résultats. Les deux électrodes d'un appareil d'induction sont deux boules métalliques dont on peut faire varier les distances respectives.

L'appareil présente une dérivation dans laquelle on interpose le liquide à étudier. Pour une intensité constante et connue du courant inducteur, on détermine la distance maxima à laquelle on peut écarter les boules sans que les étincelles cessent de jaillir d'une façon continue. Si la distance est la même pour deux colonnes liquides, on conclura, d'après Overbeck, qu'elles ont la même résistance.

RELATIONS ENTRE LA RÉSISTANCE DES LIQUIDES ET LES QUANTITÉS DE SEL DISSOUS

La question de la conductibilité des liquides est d'ailleurs fort complexe. Elle peut être envisagée à deux points de vue. On peut, comme nous le verrons, soutenir que les liquides n'ont pas de conductibilité propre, et qu'ils ne conduisent le courant qu'à titre d'électrolytes. On peut aussi supposer que le milieu qui sert de dissolvant présente une grande résistance, et que les sels qu'on y ajoute la diminuent. Dans ces conditions, on a cherché la relation qui existe entre la résistance de la solution et la quantité de sel dissous dans l'unité de volume. Ayant préalablement déterminé la conductibilité des sels anhydres à l'état de fusion, puis ayant constaté que leurs solutions conduisent d'autant mieux l'électricité que leur conductibilité est plus grande lorsqu'ils sont anhydres, Matteucci en a conclu que le courant est transmis par le corps dissous et que l'eau ne fait que lui donner l'état liquide nécessaire à l'électrolyse.

Cette manière de voir semble confirmée par les recherches récentes de Gladstone et Tribe sur la conductibilité électrique de quelques corps organiques (2). Ils intercalaient dans le circuit d'une pile de 100 éléments Grove un petit voltamètre qui consistait en un tube de verre de 5 millimètres de diamètre et contre les parois duquel étaient soudés deux fils de platine. Ce voltamètre renfermant le liquide à étudier, ils ont observé avec de l'alcool une déviation de 20 degrés à un galvanomètre astatique qui donnait l'intensité du courant. Avec l'iodure d'éthyle, le chloroforme, l'éther acétique, le bromure de

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CLV, p. 595.

(2) *C. R. Soc. R.*, mars 1877.

propylène, les iodures d'amyle et d'isobutyle, il y avait interruption complète du courant. Et cependant un mélange à volumes égaux d'alcool et d'iodure d'éthyle donnait une déviation de 30 degrés. En remplaçant l'iodure d'éthyle par l'un quelconque des composés précédents, on observait un phénomène analogue. Ainsi la conductibilité d'un liquide peut être augmentée par l'addition de substances qui en elles-mêmes ne sont pas conductrices, à plus forte raison lorsqu'elles ont une conductibilité propre. Si l'on rapproche ce fait des expériences de Matteucci qui constata que des sels fondus, conduisant mieux que l'eau, conduisent beaucoup moins en dissolutions concentrées qu'à l'état de fusion, on voit que la conductibilité d'un liquide doit nécessairement dépendre de la quantité de sels dissous; mais sera-t-elle toujours croissante avec celle-ci, ou bien pour un certain degré de concentration atteindra-t-elle un maximum, à partir duquel elle ira en diminuant quand on ajoute du sel ? C'est ce qu'il importe d'examiner. Il y a lieu tout d'abord de diviser les sels en deux classes: ceux qui présentent un point de saturation et ceux qui se dissolvent en toute proportion comme les sels déliquescents.

Les sels qui présentent un degré de saturation doivent évidemment posséder une conductibilité d'autant plus grande que leurs solutions sont plus concentrées.

M. E. Becquerel (1) a représenté la résistance de ses sels par la formule :

$$R = m + \frac{n}{p}.$$

dans laquelle m et n sont deux quantités qui dépendent de la nature du sel et de la température. La formule précédente s'appliquerait, d'après Becquerel, aux sels déliquescents, pour des états de concentration inférieure à leur maximum de conductibilité. Marié-Davy (2), en reprenant de son côté les recherches sur la conductibilité des liquides, a trouvé que la conductibilité devait s'exprimer par la formule $a + bp$. Mais les recherches de ces deux physiciens se sont trouvées en désaccord avec les résultats auquel Beetz est arrivé, (3) et qui nous semblent à l'abri de toute objection.

Les expériences sur la conductibilité des liquides offrent des inconvénients qui tiennent à la mobilité de la polarisation des électrodes et des résistances que le fluide électrique rencontre en passant d'un conducteur solide dans un liquide. Ces *résistances au passage* peuvent être attribuées, soit aux bulles de gaz qui se disposent sur les électrodes, soit au changement de densité de l'électrolyte dans le voisinage de l'électrode.

(1) *Ann. ch.* et *ph.* [3], t. XIX.
(2) *Ann. ch.* et *ph.* [3], t. XV.
(3) *Ann. de Pogg.*, 1862, n° 9.

Pour éliminer ces résistances, E. Becquerel comparait les résistances électriques de plusieurs colonnes du même liquide de longueurs variables; mais il est évident qu'il ne pouvait pas éviter de cette manière l'influence des changements qui ont lieu dans la polarisation et dans la résistance au passage. Beetz a trouvé une combinaison d'un liquide avec un électrode pour laquelle les causes d'erreur disparaissent complétement. Les électrodes de zinc almagamé ne sont point polarisés dans une solution de sulfate de zinc; et l'on évite même la résistance au passage, si l'on a la précaution de laisser les zincs pendant un certain temps dans une solution bouillante de salpêtre, avant de les introduire dans la solution qu'il s'agit d'étudier. Celle-ci est renfermée dans un tube de verre, après avoir été maintenue à la température d'ébullition pendant un temps convenable. On évite ainsi toute aération du liquide et l'on n'a pas à craindre la formation des bulles de gaz qui troublent ordinairement le passage de l'électricité. On peut alors considérer la solution de sulfate comme un conducteur solide.

Beetz a opéré entre des limites de température très-étendues, et en variant la proportion de sel depuis 8 jusqu'à 60 pour 100. Les courbes qu'il a données, et qui représentent les lois de dépendance de la conductibilité par rapport à la concentration et à la température des solutions de sulfate de zinc, font voir clairement que la conductibilité offre un maximum très-prononcé pour une certaine concentration et que la position de ce maximum varie avec la température. D'après les expériences de Beetz, la conductibilité électrique c, exprimée en mille-millionièmes de l'unité Siemens, serait pour le sulfate de zinc à 20 degrés:

$$C = 124 + 34131\,p - 78740\,p^2 + 50790\,p^3.$$

formule dans laquelle p est la proportion de grammes de sel sur 1 gramme d'eau. On voit que cette formule ne s'accorde pas avec celles de Marié-Davy et E. Becquerel. Du reste l'on sait que ces deux derniers physiciens étaient en désaccord dans leurs résultats relatifs à la conductibilité du sulfate de zinc. C'est ainsi que M. Becquerel ayant trouvé que la conductibilité maximum répondait à une densité de solution de 1,2537, Marié-Davy a trouvé qu'il existait encore un autre maximum de conductibilité quand la dissolution a une densité de 1,0542.

RÉSISTANCE A LA CONDUCTIBILITÉ DANS LES GAZ.

Les gaz présentent une résistance à la conductibilité toute différente suivant la température à laquelle on les considère. S'il ne s'agit d'étudier la propagation de l'électricité que dans les corps bons conducteurs, il est clair que nous pouvons ici négliger complétement la conductibilité des gaz à la température ordi-

naire, car c'est seulement lorsqu'ils sont portés à de hautes températures qu'ils ont à proprement parler une conductibilité comparable à celle des liquides. En disant comparable, nous entendons qu'elle est aux liquides ce que celle des liquides est à celle des métaux. Quant à la résistance des gaz à la température ordinaire, elle devrait être considérée comme infinie. Mais, en analysant les travaux de Gaugain sur la propagation de l'électricité dans les corps mauvais conducteurs, nous verrons qu'il y a lieu de considérer la perte d'électricité par la surface, celle-ci n'étant plus négligeable comme dans le cas de la propagation à travers les corps bons conducteurs. Il devient donc indispensable de passer en revue les recherches qui ont été faites sur la déperdition de l'électricité dans les gaz à de basses températures. De même que par rayonnement les corps perdent de la chaleur par leur surface, de même ici les corps dans lesquels le fluide électrique éprouve une résistance considérable à sa propagation, perdront par contact avec les gaz une quantité d'électricité, relativement au temps que mettra le fluide à se propager.

DE LA RÉSISTANCE DES GAZ A TEMPÉRATURE MOYENNE.

Si nous pouvons assimiler le fluide électrique à la chaleur, il est évident que les lois du refroidissement s'appliqueront à la déperdition de l'électricité par le contact des gaz. C'est ce que l'expérience a montré. Les premières recherches faites à ce sujet sont dues à Coulomb. Il opérait à l'aide de la balance. Il produisait d'abord un certain écart de l'aiguille de cet instrument au moyen d'une balle électrisée et isolée. Puis l'écart diminuant peu à peu par la déperdition au contact de l'air, il le ramenait à sa première valeur de trois minutes en trois minutes, en diminuant la torsion au moyen du micromètre supérieur; et il évaluait les pertes d'électricité par les diminutions qu'il fallait faire subir à l'angle de torsion. Si α, α' sont les angles de torsion à un intervalle de temps Θ, lorsque la balle est ramenée aux mêmes distances, $\frac{\alpha - \alpha'}{\Theta}$ sera la diminution de torsion dans l'unité du temps, Θ étant supposé très-petit. Dans le même temps la torsion moyenne est $\frac{\alpha + \alpha'}{2}$. Il en résulte que la perte, c'est à dire la diminution de l'unité de tension pendant l'unité de temps, sera représentée par le rapport

$$\frac{2(\alpha - \alpha')}{\theta(\alpha + \alpha')}.$$

Ce rapport avait été trouvé toujours le même par Coulomb lorsqu'il avait opéré avec de l'air sec. Il en avait conclu que le rapport de la quantité perdue

à la quantité totale est constant, comme l'indique la loi de Newton du refroidissement.

Matteucci reprit ces recherches par la même méthode, mais en opérant cette fois sur des gaz différents. De plus il pouvait faire le vide dans la cloche de sa balance électrique. Les expériences de Matteucci sont très-importantes, car elles nous permettront de juger s'il existe pour les gaz une propagation d'électricité analogue à celle des solides ou des liquides. En étudiant théoriquement cette propagation dans les corps bons conducteurs, nous avons été amenés à admettre avec Kirchoff que la propagation d'un courant électrique suppose l'existence d'une certaine quantité d'électricité libre à la surface du conducteur, et que cette électricité, agissant en raison inverse du carré de la distance sur les molécules d'électricité dissimulée, produit deux courants qui marchent en sens inverse, lorsque la différence de potentiel aux deux extrémités du conducteur n'est pas nulle. Or les gaz étant mauvais conducteurs de l'électricité, il ne pourrait pas se former à leur surface (en admettant qu'ils pussent être renfermés dans un corps encore plus mauvais conducteur) de l'électricité libre, et par conséquent pas de courant électrique. Nous sommes dans les mêmes conditions que pour les liquides. Mais, dans les liquides, comme nous le verrons, le courant électrique se propage grâce à l'électrolyse ; or, dans un gaz simple il ne saurait y avoir d'électrolyse. Donc ce genre d'interprétation ne peut s'appliquer à la propagation du courant électrique. Il n'existe donc plus qu'une manière de concevoir comment l'électricité peut se propager dans les gaz, et les recherches de Matteucci nous l'apprendront.

1° *L'agitation de l'air diminue la perte d'électricité.* Ce résultat est très-important. Il montre en effet que les molécules de l'air même le plus sec enlèvent de l'électricité aux corps en s'électrisant à leurs dépens.

2° *Dans l'air sec la perte augmente avec la température.*

3° *La perte d'électricité dans l'air sec est d'autant plus lente que ce gaz est plus raréfié.* Toutes les expériences à ce sujet sont parfaitement concluantes. Les expériences de Harris avaient montré antérieurement que la déperdition d'électricité est très-lente dans l'air raréfié.

Matteucci explique cette déperdition par la conductibilité du gaz transportant l'électricité de molécule à molécule par une sorte de décharge obscure analogue à celle qui produit les aigrettes quand la tension est forte.

4° La perte est la même dans *l'air, l'hydrogène* et *l'acide carbonique sec*, à la même température et sous la même pression.

Ce résultat est assez inattendu, car on sait par les recherches de Magnus que les gaz ont une conductibilité calorifique inappréciable ; seul l'hydrogène se conduit comme un véritable métal. D'après cela, en nous rappelant l'analogie qui existe entre les deux conductibilités, on aurait dû obtenir dans l'hydrogène une déperdition considérable relativement à la déperdition dans l'air et l'acide carbonique ; au contraire il n'existe aucune différence entre ces différents gaz.

On sait que, dans la théorie des gaz, on admet que les molécules sont animées de mouvements de translation très-rapide, rectilignes et uniformes. Dans cette hypothèse, *la pression qu'exerce un gaz est due aux chocs répétés des molécules contre la paroi.*

C'est ainsi que p étant la pression sur l'unité de surface, u la vitesse d'une molécule m, n le nombre de molécules dans un cube dont l'arête est a, on arrive à la rélation :

$$p = \frac{m \, . \, n \, . \, u^2}{3a^3}.$$

Si l'on admet que la déperdition électrique soit due aux molécules gazeuses qui, dans leurs mouvements de translation, viennent successivement se mettre en contact avec les corps électriques, enlevant ainsi à chaque choc une parcelle de cette électricité, on voit que l'on explique parfaitement l'expérience de Matteucci, d'après laquelle l'agitation diminue la perte d'électricité. Les molécules étant mauvaises conductrices, moins elles séjournent au contact du corps électrisé, moins elles enlèveront d'électricité. Et l'agitation de l'air, diminuant ce contact, diminue la perte. Si la pression va en diminuant, le nombre de molécules qui viennent en contact étant moindre, on voit que la perte d'électricité sera moindre aussi.

Il est évident que cette interprétation est plus rationnelle que celle de Matteucci, qui regarde la conductibilité comme une décharge de molécule à molécule par analogie de l'hypothèse de M. de La Rive sur les courants d'induction. S'il en était ainsi pour l'hydrogène, qui, par ses propriétés physiques, se rapproche des métaux, les décharges de molécule à molécule devraient se faire plus rapidement que dans le cas des autres gaz.

COMPARAISON DE LA RÉSISTANCE DES GAZ A DE BASSES TEMPÉRATURES

Comme nous le verrons, les gaz ne consentent à laisser passer le courant que lorsque leur température est suffisamment élevée. Dans ces conditions on peut donc déterminer leur conductibilité et par suite leur résistance par les méthodes ordinaires employées pour les solides et les liquides. Mais si

l'on veut comparer ces résistances à la conductibilité, à la température ordinaire, il importe de suivre une autre marche.

Il est clair en effet que la marche que l'on doit adopter dans la détermination de ces résistances dépend essentiellement de la nature du corps. Lorsqu'il s'agissait des fils métalliques, on pouvait indifféremment déterminer leur résistance à la conductibilité, soit par la déviation de l'aiguille d'un galvanomètre, soit, comme l'a fait Riess, par l'observation de la chaleur qui se dégage dans le fil au moment d'une décharge électrique.

Pour les gaz à la température ordinaire, il est impossible de suivre le premier procédé. Les courants sont complétement interrompus par la moindre solution de continuité, et quel que soit le nombre des éléments, il est impossible d'observer la moindre conductibilité.

Mais l'on a pu chercher à comparer les résistances en les déterminant dans les tubes de Geissler par le même procédé que pour les métaux.

Le moyen était très-simple et ne laissait pas d'être ingénieux. Si l'on suppose, en effet, qu'une machine de Holtz fournisse à travers un tube de Geissler un courant continu, il est clair que l'on pourrait faire de ce tube un véritable rhéostat, en diminuant ou en augmentant la distance de l'électrode déterminant la résistance d'un gaz à la conductibilité. Cette manière d'opérer suppose évidemment la continuité des décharges, c'est-à-dire des quantités d'électricité qui passent dans un temps donné. Afin de s'en assurer, Wiedemann avait entrepris de mesurer avec soin la chaleur dégagée dans les tubes de Geissler, par le même procédé que pour les métaux. Si en effet les décharges étaient continues, les gaz s'échauffant et devenant incandescents comme des conducteurs métalliques, on devait retrouver la loi de Joule. Or les expériences de Wiedemann lui ont montré que les quantités de chaleur dans un tube de Geissler étaient plutôt proportionnelles à l'intensité du courant qu'au carré de cette intensité.

La discontinuité des décharges résultait bien de cette observation ; mais Wiedemann, grâce à la méthode du miroir tournant, a pu démontrer la discontinuité même sous les pressions les plus faibles de 1/4 de millimètre. C'est là un des résultats les plus importants de son mémoire de 1878, et qui reste définitivement acquis.

Afin de simplifier le problème et de ne pas avoir à tenir compte de l'électricité, qui, s'accumulant à la paroi intérieure des tubes de Geissler, peut réagir sur les électrodes, Wiedemann et Ruhlmann ont employé pour leurs expériences un vase de métal d'une capacité assez grande et remplie de gaz raréfié. Dans ce vase pénètrent les deux électrodes terminés en boules métalliques, et que l'on peut voir de l'extérieur, par deux ouvertures en regard faites dans le réservoir et fermées par deux petites glaces.

D'un côté de l'appareil est un héliomètre placé perpendiculairement à la ligne des électrodes, avec lequel on vise, à travers les deux glaces, le miroir tournant. Celui-ci, placé vis-à-vis de l'héliomètre, a son axe de rotation parallèle à la ligne des électrodes. Le flux constant d'électricité est fourni par une machine de Holtz, dont on mesure l'intensité au moyen d'une boussole.

Lorsqu'on fait passer le courant, le miroir en repos réfléchirait une ligne lumineuse parallèle à la ligne des électrodes, qui, par la rotation du miroir, deviendrait une bande lumineuse si le flux était continu. Or jamais, même sous les plus faibles pressions, l'on n'a aperçu des bandes lumineuses. Ce sont toujours des traits brillants parallèles à la ligne des électrodes, et séparés par des intervalles obscurs.

Wiedemann et Ruhlmann, dans ce travail, commencent par rechercher l'influence de l'intensité de la source. Car il était important de prouver que la discontinuité du courant n'était pas due à une discontinuité de la source électrique. D'un autre côté, si l'intervalle de deux décharges distantes de 1 millimètre est de $0^s.000124$, il est clair que la boussole ne saurait indiquer cette discontinuité. — Cette remarque est importante, et elle met dans leur vrai jour les expériences de M. E. Becquerel sur la conductibilité des gaz portés à une haute température.

Il est d'abord facile de calculer le temps qui s'écoule entre l'apparition de deux traits lumineux, c'est-à-dire la durée d'une décharge. A cet effet, on mesure, à l'aide de l'héliomètre, la distance des deux traits, et, connaissant la vitesse de rotation du miroir, on en déduit la durée cherchée. D'un autre côté, si l'on fait le produit de l'intensité du courant, que donne la boussole, par la distance de deux traits lumineux, on obtient une quantité qui reste constante, quelle que soit l'intensité du courant, toutes choses égales d'ailleurs. D'où cette première loi, que les intervalles des traits qui correspondent à des intensités données d'un courant sont inversement proportionnels à ces intensités, par conséquent, que les quantités d'électricité qui passent dans chaque décharge sont constantes.

Quand la pression diminue, les décharges se rapprochent, mais le miroir tournant montre qu'il y a toujours des décharges discontinues, car la séparation des traits lumineux a toujours été observée, même pour une pression de 1/4 de millimètre. Soit t la distance de deux traits lumineux, p la pression, a, b, c des constantes qui varient avec la nature du gaz, on aura la relation suivante :

$$t = a + bp - \frac{c}{p^2}$$

Avec les différents gaz, on obtient pour cet écartement des nombres pro-

portionnels aux chiffres suivants. Nous nous sommes servi de la formule d'interpolation, pour ramener les nombres de Wiedemann à des chiffres ronds.

Pression.	Air.	Oxygène.	Azote.	Hydrogène.	Acide carbonique.
10 millimètres.......	...	2.2	...	...	...
15 —	4.1	5.1	4.6	2.6	5.2
50 —	8.9	8.6	9.3	5.6	8.7
75 —	11.0	12.2	10.8	9.7	7.6

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux obtenus bien antérieurement par Faraday. Ce physicien avait opéré de la manière suivante. L'électricité fournie par une machine électrique se rendait sur deux petites boules en cuivre isolées, l'une dans l'air, l'autre dans une cloche contenant le gaz dont on voulait comparer la résistance à celle de l'air. Chacune de ces boules était placée au-dessus d'une boule en cuivre d'un plus grand diamètre et mise en communication avec le sol. On faisait varier les distances respectives des boules en présence, de manière que la décharge se fît indifféremment soit dans l'air, soit dans le gaz. Quand il en était ainsi, on mesurait les distances des boules ; celles-ci étant en raison inverse des résistances à la décharge, on obtint, pour ces résistances relatives dans les différents gaz, les nombres suivants, en faisant arriver de l'électricité positive ou négative :

	Hydrogène.	Gaz d'éclairage.	Air.	Oxygène.	Azote.	Acide carbonique.	Gaz oléfiant.	Acide chlorhydrique.
(+)	0.597	0.790	1.0	0.815	0.992	1.032	1.020	1.782
(—)	0.444	0.847	...	0.823	1.040	0.952	1.177	1.161

Nous pouvons comparer ces nombres à ceux obtenus par Wiedemann, à la pression de 75 millimètres, puisque, d'après les courbes publiées par cet auteur, dès que la pression n'a pas été très-petite, la courbe devient une ligne droite. Nous aurons ainsi, en ramenant les nombres de Faraday à la même unité que ceux de Wiedemann, le tableau suivant :

Faraday. — *Résistance à la conductibilité sous la pression de 760 millimètres.*

	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Acide carbonique.	Air.
(+)	7.6	10.4	12.6	13.1	12.7

Wiedemann. — *Résistance à la conductibilité sous la pression de 75 millimètres.*

(+)	7.6	9.7	12.2	10.8	11.0

On voit l'accord remarquable qui existe entre les observations de l'illustre physicien anglais et celles de Wiedemann et Ruhlmann (1). Si l'on observe

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLV, p. 235 et 364.

de plus que la pression était dix fois moindre dans les observations des deux derniers expérimentateurs, il en résulte que l'on peut invoquer les anciennes recherches de Faraday, comme une confirmation de la formule

$$t = a + bp - \frac{c}{p^2}$$

qui, d'après Wiedemann, se réduit aux deux premiers termes, lorsque la pression va en augmentant. C'est une observation qui n'échappera certainement pas aux physiciens allemands lorsqu'ils publieront, comme ils l'ont annoncé, la critique des travaux de leurs devanciers sur le même sujet.

La discontinuité des décharges étant parfaitement établie par les recherches de Wiedemann et Rühlmann, il reste à en donner l'explication. C'est ce que ces physiciens ont tenté de la façon la plus heureuse. On sait que, d'après la théorie des gaz, les molécules des gaz sont toujours en mouvement. Mais on peut admettre que, par suite de forces capillaires, il y avait autour des électrodes, dans un tube, une ou plusieurs couches gazeuses maintenues immobiles. Les autres molécules libres ne viennent toucher ces couches gazeuses que de temps en temps. Elles se choquent continuellement entre elles, et il y en a relativement peu qui arrivent à la surface. La couche gazeuse peut prendre alors une certaine charge électrique, qui va en s'accumulant. Bientôt, et c'est en cela que consiste la décharge, une tranche de la couche superficielle se détache, et alors il y a un mélange partiel et transport d'électricité. On s'explique ainsi seulement la discontinuité des décharges. On conçoit aussi que, la pression devenant forte, la couche électrique pénétrant jusqu'à une certaine profondeur de l'électrode, il peut y avoir des parcelles de métal entraînées. Enfin, et c'est là ce qui confirme la théorie de Wiedemann et Rühlmann, et en même temps nous éclaire sur la nature de la conductibilité des gaz, la chaleur agit comme une force qui diminue l'action de la capillarité, c'est-à-dire l'adhérence des couches gazeuses, et que le courant doit passer avec d'autant moins de discontinuité que le gaz est à une température plus élevée. C'est précisément ce qui résulte des recherches de E. Becquerel.

DE LA RÉSISTANCE A LA CONDUCTIBILITÉ DES GAZ A DE HAUTES TEMPÉRATURES

Les expériences de M. E. Becquerel se présentent à nous sous un jour nouveau depuis le dernier travail de Wiedemann et Rühlmann. En effet, M. Becquerel croyait avoir pu déterminer la conductibilité des gaz chauffés par les procédés que l'on emploie pour les métaux; or, comme il résulte du travail que nous venons d'analyser, que, même sous les plus faibles pressions, il y a dis-

continuité du courant, il n'y a pas de raison pour que ce phénomène de discontinuité n'ait pas lieu à toute température. Du reste, dans les expériences de Wiedemann, le gaz était nécessairement échauffé par les décharges électriques ; nous pouvons donc regarder la discontinuité comme existant aussi dans les recherches de E. Becquerel. Par suite, on ne pouvait pas plus légitimement conclure à la conductibilité des gaz, qu'on n'a pu le faire en employant les tubes de Geissler. Autrement dit, si l'on pouvait mesurer l'augmentation de la température du gaz déjà chauffé, la loi de Joule ne se vérifierait pas. Cette conductibilité ne saurait donc avoir le sens qu'on a voulu y attacher, et il convient désormais de donner à la propagation du courant l'interprétation que Wiedemann a déduite de ses expériences, c'est-à-dire la regarder comme une projection de molécules gazeuses chargées d'électricité.

L'appareil dont E. Becquerel (1) fit usage consistait essentiellement en un tube à gaz en platine, que l'on soumettait à une forte chaleur. Dans ce tube s'enfonçait un électrode en platine parfaitement isolé des parois du tube. Le courant fourni par un ou plusieurs couples circulait autour d'un rhéomètre de 24,000 tours, passait dans un rhéostat liquide, de là communiquait avec le tube ou l'électrode, puis, par cet électrode ou le tube de platine, retournait à la pile. Voici les résultats de ces expériences : 1° Les gaz ne commencent à laisser passer le courant qu'à la chaleur rouge, et leur résistance diminue de plus en plus, au-delà de cette limite. Ce résultat est parfaitement conforme à l'interprétation donnée par Wiedemann, car la tension électrique accumulée aux électrodes étant infiniment moindre dans les piles que dans les machines électriques, et de plus restant constante, il faut évidemment l'intervention de la chaleur pour vaincre l'adhérence des couches gazeuses chargées d'électricité et permettre le passage du courant de la pile.

2° En second lieu, les divers gaz présentent la même résistance au rouge, puis les différences se prononcent de plus en plus, pour s'atténuer ensuite et disparaître entièrement au rouge blanc. Voici le tableau des résistances d'après Becquerel :

Air.	Hydrogène.	Hydrogène. prot. carb.	Oxygène.	Chlore.	Azote.	Acide carbonique.
1	0.3 — 0.4	0.4	0.4 — 0.7	0.9	1.0	1.2 — 2.0

Ce tableau laisse beaucoup à désirer, car on ne sait la température à laquelle correspondent ces résistances, et, comme cela résulte des recherches comparatives de E. Becquerel et Wiedemann, ces résistances doivent convenir à des températures fixes.

(1) *Ann. ch.* et *ph.* [3], t. XXXIX, p. 355.

E. Becquerel ayant déterminé la valeur de la résistance en fonction de la pression de l'air, à la température rouge, a trouvé les nombres suivants :

Pression........	760 millimètres.	137 millimètres.	40 millimètres.
Résistance......	$20^{mm}.9$	$7^{mm}.1$	$4^{mm}.8$

Ces pressions étant relativement élevées, nous pouvons essayer de représenter ces nombres par la formule de Wiedemann $a + bp$, qui convient aux pressions élevées ; nous avons ainsi :

$$R = 4.1 + 0.02p,$$

formule qui comprendra les trois observations de E. Becquerel sur l'air porté au rouge. Or, les observations de Wiedemann et Rühlmann pour l'air sec à la température ordinaire sont représentées par la formule :

$$R = 4.7. + 0.08p$$

pour des pressions qui dépassent 40 millimètres. On voit donc que ces dernières observations de E. Becquerel vérifient l'exactitude de la formule de Wiedemann, même pour les températures élevées. Mais elles montrent en même temps que le coefficient de la pression diminue avec la température, ce qui semble assez rationnel. On peut remarquer encore que les termes indépendants de la pression sont, pour l'air, sensiblement les mêmes. De sorte qu'il semblerait qu'ils doivent être aussi indépendants de la température. Cette concordance dans les résultats, par des méthodes aussi différentes, ne laisse pas que d'être très-remarquable, et méritait, en tout cas, d'être signalée.

CHALEUR DÉGAGÉE DANS LES LIQUIDES.

Une question qui se rattache à la propagation de l'électricité dans les conducteurs, c'est de savoir s'il y a discontinuité de l'électricité en mouvement dans les liquides comme dans les gaz. Or cette recherche est d'autant plus nécessaire qu'il n'y a pas de propagation de l'électricité dans les liquides, comme nous le verrons, sans qu'elle soit accompagnée d'électrolyse. Nous avons prévu la discontinuité de l'électricité dans les gaz, en nous basant sur le fait que la loi de Joule ne se vérifiait pas et que la chaleur dégagée était plutôt proportionnelle à l'intensité du courant qu'au carré de cette intensité, d'après Wiedemann. Pour juger la question, nous devons donc invoquer cette loi et voir si elle se vérifie dans le cas des liquides. Si l'expérience répondait affirmativement, on en conclurait que les liquides se conduisent comme des conducteurs métalliques.

M. E. Becquerel (1), en 1843, fit connaître le résultat de ses recherches sur la chaleur produite par le passage d'un courant à travers un liquide. Il se plaça d'abord dans le cas le plus simple, où il n'y a pas, pour résultat final, de changements chimiques dans la masse liquide. A cet effet, il opéra avec des dissolutions salines et prit pour électrodes des lames de métal de même nature que la base des sels. L'appareil qu'il employait était un creuset de platine de 25 centimètres cubes de capacité que l'on prenait pour pôle négatif, tandis que le métal, de même nature que celui du sel, plongeait dans le liquide du creuset. Dans ces conditions il ne se dégage pas de gaz dans le creuset de platine aux deux pôles. Voici les nombres obtenus, le voltamètre donnant la mesure de l'intensité i du courant :

Quantité de chaleur produite par le passage du courant. Q	Gaz sec dégagé dans le voltamètre à 0° et à 0m,760. i	Rapport $Q : i^2$
0.8642	2cc.001	0.2158
3.0271	3cc.705	0.2205
6.1176	5cc.487	0.2032
	Moyenne..........	0.2132

On voit donc que la *quantité de chaleur est proportionnelle au carré de l'intensité du courant.*

En répétant la même expérience avec une solution de 4 grammes de sulfate de zinc, on retrouvait encore cette loi. Le rapport constant était ici égal à 0.3654.

Pour prouver que la quantité de chaleur est aussi fonction de la résistance à la conductibilité, il suffit de remarquer que la conductibilité était égale à 0.0261 pour la solution de sulfate de cuivre et à 0.0320 pour celle de sulfate de zinc. Or, un courant capable de donner 1 centimètre cube de gaz tonnant par minute, dégageait une quantité de chaleur égale à 10.027 dans le fil étalon auquel on a comparé la conductibilité des solutions précédentes. Si donc on admet la proportionnalité de la chaleur dégagée à la conductibilité, on obtiendra :

Pour le cuivre $10.027 \times 0.0261 = 0.26$

Pour le zinc $10.027 \times 0.0320 = 0.32$

L'expérience a donné 0.21 et 0.36 pour les quantités de chaleur correspondant à 1 centimètre cube de gaz tonnant dans le voltamètre. L'accord est donc satisfaisant si nous admettons que la chaleur dégagée par le passage du courant dans le liquide est augmentée de celle qui est dégagée par suite

(1) *Annales de chimie et de physique* [3], t. IX.

du passage du courant dans les parties métalliques qui entourent le liquide. On a donc la relation générale

$$Q = KRi^2.$$

Ainsi, dans les conditions où nous nous sommes placés en faisant en sorte que le liquide conserve une conductibilité constante, nous retrouvons la loi de Joule, et nous sommes en droit d'admettre que l'électricité s'est propagée dans ces conducteurs liquides comme dans des fils métalliques.

Voyons maintenant ce qui se passe dans les voltamètres (1).

Si $i = \frac{A}{R}$ est l'intensité d'un courant produit par une pile de résistance R, et qu'on introduise dans le circuit un voltamètre, celui-ci affaiblira le courant pour deux raisons : d'une part en opposant à la force électro-motrice de la pile, la force électro-motrice de polarisation v, d'autre part en augmentant la résistance du circuit d'une certaine quantité r qui est sa résistance proprement dite. L'intensité du courant deviendra donc

$$i = \frac{A - v}{R + r}$$

La quantité de chaleur dans le circuit total sera d'après la loi de Joule :

$$Q = K(R + r)i^2$$

Comme i et R sont constantes, quels que soient les changements de force électro-motrice do la pile, la quantité de chaleur dégagée dans la portion R du circuit restera constante. Donc la quantité de chaleur afférente au voltamètre dans l'unité de temps et provenant de son échauffement comme conducteur, sera toujours

$$K(R + r)i^2 - KRi^2 = Kri^2$$

Mais en vertu de la loi de Faraday, dont il sera question plus loin, à chaque unité ou équivalent d'électricité correspondra la mise en liberté d'une certaine quantité d'éléments du corps contenu dans le voltamètre, et ces éléments pourront produire des actions secondaires qui donneront lieu soit à un dégagement, soit à une absorption de la chaleur. Soit n la valeur de cet effet calorifique correspondant à un équivalent du corps décomposé ; i étant l'intensité du courant, il y aura i équivalents décomposés pendant l'unité de temps et par conséquent $\pm\, ni$ calories dégagées ou absorbées, de sorte que la chaleur sensible ou apparente du voltamètre pendant l'unité de temps sera :

$$(1) \quad Q = Kri^2 \pm ni$$

(1) M. Le Roux, *Annales de chimie et de physique* [4], t. VI, p. 96.

Supposons maintenant que nous remplacions le voltamètre par un fil métallique de longueur réduite ρ, de manière que le courant conserve la même intensité, c'est-à-dire que l'on ait :

$$i = \frac{A}{R + \rho} = \frac{A - v}{R + r}$$

on en déduit :

$$r = \frac{(A - v)\rho - vR}{A}.$$

Substituant cette valeur de r dans l'équation (1), celle-ci devient, toute réduction faite :

$$Q = K\rho i^2 - (Kv \pm n)i$$

Telle est, d'après M. Le Roux, l'expression de la chaleur dégagée dans les voltamètres. Or les expériences de M. E. Becquerel vérifient complétement cette formule théorique. En effet si l'on pose :

$$M = K\rho, \quad N = (Kv \pm n),$$

on retrouve la formule empirique :

$$Q = Mi^2 - Ni$$

donnée par M. E. Becquerel (1).

Il est facile de trouver le sens de ces deux termes Mi^2 et Ni. Le terme Mi^2 ou $K\rho i^2$ est la *quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps dans le conducteur métallique* ρ *par un courant de même intensité que celui qui traverse le voltamètre*. $K\,v$ est la chaleur dégagée pour 1 équivalent d'électricité par la force électro-motrice de polarisation. C'est donc la chaleur de combinaison des éléments que le passage du courant amène sur les électrodes. Il en résulte que N ou $K\,v \pm n$ représente la chaleur absorbée par l'électrolyse du liquide conducteur.

D'après l'étude à laquelle nous venons de nous livrer, nous voyons qu'il y a la plus grande analogie entre la propagation de l'électricité dans les corps liquides et solides. Lorsqu'on se place dans les mêmes conditions que M. E. Becquerel, que le courant ne produit pas de changements chimiques dans la masse liquide, on peut le regarder comme étant purement un conducteur homogène, et dans ce cas, retrouver simplement la loi de Joule. Mais, si l'on examine ce qui se passe dans un voltamètre, on se trouve dans des conditions parallèles à celles que l'on observe dans les conducteurs hétérogènes. Lorsqu'un courant traverse un circuit hétérogène, il engendre à la soudure des

(1) *Annales de chimie et de physique* [3], t. IX, p. 68.

métaux des phénomènes que nous avons étudiés sous le nom d'effets Peltier, effets indépendants de la résistance, et fonctions de la première puissance de l'intensité. Ici, lors du passage brusque du courant des électrodes au liquide conducteur, nous observons des effets plus compliqués qui se mesurent encore, comme dans l'effet Peltier, par une quantité de chaleur indépendante de la résistance et fonction de la première puissance de l'intensité.

CHALEUR CORRESPONDANT AU TRAVAIL DE LA PILE

Lorsqu'un courant voltaïque qui traverse un conducteur ne donne lieu qu'à des effets thermiques, il y a équivalence entre la chaleur totale dégagée et le travail des actions chimiques productrices du courant. C'est ce qui résulte clairement des expériences calorimétriques de M. Favre. Ainsi la dissolution directe de 33 grammes (1 équiv.) de zinc dans l'acide sulfurique dégage 18682 calories ; et si elle s'effectue dans un élément de pile, on retrouve cette même chaleur dans le calorimètre, soit en fermant le circuit par un fil gros et court, soit en faisant passer le courant dans un moteur électro-magnétique qui n'accomplit pas de travail utile ; s'il y a travail utile, la chaleur recueillie est diminuée de l'équivalent de ce travail.

On appelle *unité* ou *équivalent d'électricité* la quantité d'électricité qui, par son passage dans un voltamètre, met en liberté 1 équivalent d'hydrogène. Le nombre d'équivalents dégagés dans l'unité de temps étant proportionnel à l'intensité i du courant, on peut prendre pour unité d'intensité celle qui correspond au dégagement de 1 équivalent d'hydrogène dans l'unité de temps, de sorte que i sera le nombre d'équivalents dégagés dans le temps 1.

Or, dans un circuit de résistance R, la loi de Joule donne pour la chaleur Q dégagée par un courant i, que produit la force électromotrice A,

$$Q = K.Ri^2 = K.A.i$$

On appelle *chaleur voltaïque* la quantité de chaleur :

$$Q = \frac{Q}{i} = K.A$$

qui correspond au dégagement d'un équivalent dans une pile donnée. Elle est, comme on voit, *proportionnelle à la force électromotrice* de cette pile (sous la réserve que l'action chimique productrice du courant ne sera pas accompagnée d'actions secondaires). Le travail des affinités chimiques qui s'exercent dans la pile peut dès lors être apprécié par des mesures galvanométriques, aussi bien que par une expérience calorimétrique, toujours plus délicate.

Mais si l'on introduit dans le circuit un électrolyte (par exemple un voltamètre), il se produit un travail négatif des affinités chimiques qui absorbe

de la chaleur, et la force électromotrice est diminuée par une force électromotrice opposée, la force de polarisation. En désignant cette force par v, par Q la chaleur dégagée dans le voltamètre, et par Q′ celle dégagée dans un fil *équivalent* (c'est-à-dire dans un fil qui ne change pas l'intensité du courant), nous avons trouvé plus haut :

$$Q = Q' - (Kv \pm n)i$$

Kv est la chaleur voltaïque qui mesure la force de polarisation, n celle d'une action locale, et $Kv \pm n$ représente la chaleur absorbée par l'électrolyse du liquide conducteur (y compris les actions secondaires).

Le travail positif qui correspond à la force électromotrice A de la pile devant être nécessairement supérieur au travail négatif qui correspond à la force opposée v, il est clair que l'électrolyse deviendra impossible quand on aura $v > A$. Ainsi, la quantité de chaleur observée par la décomposition d'un équivalent d'eau étant $Kv = 34462$ calories, on ne saurait obtenir cette décomposition avec un seul élément de pile ordinaire, dont la chaleur voltaïque n'est que de 18682 calories, comme nous l'avons vu plus haut ; il faut pour le moins deux éléments.

III

DES EFFETS CHIMIQUES DE L'ÉLECTRICITÉ

Nous avons étudié jusqu'ici la propagation de l'électricité dans les corps solides, liquides et gazeux, au point de vue physique.

En regardant l'électricité en mouvement comme un fluide qui s'écoule, nous avons établi les équations du mouvement qui conviendraient aussi bien à beaucoup d'autres phénomènes mécaniques. Nous sommes ensuite arrivés à la loi de Joule, en partant de considérations purement théoriques. Mais cette loi vérifiée par l'expérience peut déjà nous permettre de différencier nettement le fluide électrique du fluide calorifique, par exemple. Considérons une barre homogène dont les extrémités sont à des températures constantes, mais différentes entre elles. Supposons que nous soyons arrivés à un état permanent. Élevons maintenant la température d'une des extrémités, ou bien faisons passer par cette extrémité un courant électrique.

Lorsque la barre sera revenue à l'état permanent, les excès de température seront donnés, comme on sait, par l'équation différentielle :

$$Ks \frac{d^2 u}{dx^2} - hpu = 0$$

pour le flux calorifique, tandis que, dans le cas d'un flux électrique, on aura, comme nous l'avons vu :

$$Ks \frac{d^2 u}{dx^2} - hpu + \frac{pI^2}{\gamma^s} = 0$$

Ainsi se distingue nettement le flux électrique du flux calorifique; car s'ils avaient été identiques, la loi de la distribution de la température aurait été donnée par des formules qui n'auraient différé entre elles qu'aux limites. Le terme en plus que la loi de Joule introduit dans ces formules est une force vive, à l'aide de laquelle nous pouvons, en un point donné du circuit, obtenir la volatilisation du métal, phénomène auquel nous ne pourrions jamais arriver à l'aide du flux calorifique que l'on obtiendrait en chauffant, autant qu'on le voudrait, l'extrémité de la barre.

Lorsque le conducteur est un liquide, la différence des flux électriques et calorifiques est encore plus nette. La force vive, en effet, dissocie les éléments et engendre tous les phénomènes que nous allons étudier sous le nom d'*électrolyse.*

Nous embrassons le cas le plus général en supposant le courant électrique emprunté à une pile hydro-électrique. Dans ces conditions, la pile étant fermée, nous aurons à étudier les transformations de la force vive dans la partie extérieure du circuit et dans la partie intérieure, c'est-à-dire dans la pile elle-même.

TRAVAIL ÉLECTRO-CHIMIQUE EXTÉRIEUR

Plaçons un voltamètre dans le circuit extérieur, et faisons passer le courant. Voici les principaux effets de la transformation de la force vive en travail chimique :

Composés binaires. — L'eau est décomposée plus ou moins lentement, suivant sa conductibilité.

1° L'oxygène se dégage à l'électrode positive et l'hydrogène au pôle négatif.

C'est l'expérience fondamentale de Carlisle et Nicholson.

2° Les dissolutions concentrées des acides bromhydrique, chlorhydrique,

iodhydrique, se séparent en hydrogène qui se porte au pôle négatif, et en brome, chlore, iode, qui apparaissent sur le fil positif.

3° Les chlorures, bromures, iodures, et, en général, les composés d'un métalloïde et d'un métal, dégagent le métalloïde au pôle positif et laissent déposer le métal sur l'électrode négative.

On opère sur ces corps, soit à l'état de poudre pour les rendre solubles, soit en les dissolvant dans l'eau.

4° Les oxydes se comportent d'une manière analogue. C'est ainsi que Davy, en soumettant à l'action d'une pile un morceau de potasse caustique, vit l'oxygène se dégager à l'électrode positive et le potassium brûler au pôle négatif.

Sels. — Nous examinerons d'abord les sels à acides minéraux dont les décompositions sont simples. Comme précédemment, le métal se dépose à l'électrode négative pendant que l'acide et l'oxygène arrivent au pôle positif.

Ainsi « les composés binaires formés par un métal uni à un radical, c'est-à-dire à un métalloïde ou à un acide suroxygéné, se détruisent par le passage d'un courant. Le radical se porte au pôle positif et le métal au pôle négatif. »

Nous aurons tout d'abord à expliquer l'apparition des métaux et des radicaux aux électrodes; à examiner ensuite dans quel rapport les décompositions se font. Grotthuss a donné le premier, dès 1805, une théorie qui permet d'expliquer la plupart des phénomènes que l'on observe aux électrodes.

Cette théorie peut se rattacher à l'hypothèse donnée par de la Rive sur le mode de transmission des courants dans les conducteurs solides. Ce physicien admettait que les deux pôles décomposent par influence l'électricité neutre des molécules successives du conducteur et que les tensions opposées croissent jusqu'au moment où les attractions des fluides contraires peuvent vaincre la résistance intermoléculaire, recomposer le fluide neutre et céder de l'électricité négative au pôle positif et positive au pôle négatif. La transmission du courant doit se faire de la même manière dans les corps liquides; mais ici, si l'on admet que les atomes réunis dans un composé sont constitués dans des états électriques opposés, il est bien clair que la présence aux pôles de deux fluides contraires devra commencer par orienter les molécules en une série régulière. Si nous considérons l'eau, par exemple, les deux atomes d'hydrogène (+) de chaque molécule seront orientés vers le pôle négatif et l'atome d'oxygène (—) vers le pôle positif. Chaque pôle attire les atomes de signe contraire et repousse ceux de même signe. Dans ces conditions, lorsque les

forces électriques qui tendent à séparer les atomes constituants sont devenues assez grandes pour faire équilibre à l'affinité, à partir de ce moment toutes les molécules se décomposent. L'atome d'oxygène (—) de la première molécule d'eau voisine de l'électrode (+) se porte sur le pôle, et les deux atomes d'hydrogène (+) de la dernière molécule voisine de l'électrode (—) se dégage sur l'autre pôle. Tous les atomes intermédiaires se recombinent successivement pour reconstituer des molécules d'eau nouvelle restant à l'état neutre et orientés inversement. Puis, l'action des pôles recommençant, le même effet se reproduit à intervalles successifs tant que passe le courant, et il est clair que la quantité de décomposition est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe. C'est précisément ce que l'expérience nous montre. Les lois de l'électrolyse sont comprises dans les théorèmes suivants :

1° *L'action décomposante d'un courant ou sa puissance chimique est la même dans toutes ses parties.* — Il suffit d'introduire plusieurs voltamètres dans le même circuit; on recueille, au bout d'un certain temps, des quantités égales d'oxygène et d'hydrogène dans chacun d'eux. Les résultats sont encore les mêmes quand l'eau des divers voltamètres a des coefficients de conductibilité différents. Despretz a trouvé des quantités égales de gaz dans trois voltamètres placés dans le même circuit, et contenant : le premier, de l'eau pure, les deux autres de l'eau mêlée de $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{2000}$ en volume d'acide sulfurique monohydraté.

2° *La quantité de substance décomposée est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné.* — Pour le montrer, il suffit de bifurquer le courant dans deux fils dans lesquels sont placés deux voltamètres. S'ils ont la même résistance, on recueille les mêmes quantités de gaz dans chacun d'eux. S'ils ne sont pas identiques, les quantités sont différentes; mais, dans tous les cas, la somme totale des gaz dans les deux voltamètres est égale à la quantité que l'on recueillerait dans le circuit même.

3° *La quantité de substance décomposée est proportionnelle à l'intensité du courant, mesurée par le rhéomètre.* — Pouillet a fait un grand nombre d'expériences pour prouver ce théorème. Il observait le nombre de secondes nécessaires à un courant, dont il faisait varier l'intensité, pour décomposer un poids donné d'eau. Le produit de l'intensité par le temps lui a toujours donné le même nombre. L'intensité était mesurée par un rhéomètre. Or, il avait préalablement montré que les quantités d'électricité qui passaient dans le circuit étaient proportionnelles aux indications du rhéomètre.

Telles sont les lois fondamentales qui régissent le passage du courant dans les électrolytes. Ces lois sont indépendantes de la matière des substances dissoutes. Il nous faut enfin déterminer le rapport entre le courant électrique et le poids des substances séparées. Faraday, le premier, s'est occupé de cette question. Il a résumé l'ensemble de ses recherches sur les dissolutions salines binaires dans la loi suivante, qui porte son nom :

« *Une même quantité d'électricité sépare, dans les dissolutions salines binaires, des poids de métaux proportionnels à leurs équivalents chimiques.* »

Ainsi les chlorures, les bromures, les iodures, les cyanures, soumis à un courant électrique, donnent un équivalent de chlore, brome, iode, cyanogène au pôle positif, tandis qu'un équivalent de métal se dépose au pôle négatif.

Matteucci (1) a vérifié la loi de Faraday sur un grand nombre de sels neutres, dont la base contient un équivalent d'oxygène pour un équivalent de métal. Pour chaque équivalent électrique (2), il y a un équivalent de métal déposé ou un équivalent de sel décomposé. On peut se mettre à l'abri de la décomposition de l'eau en augmentant beaucoup la masse du corps dissous, par rapport à celle-ci.

Matteucci a du reste opéré aussi sur des combinaisons maintenues à l'état de fusion. Il est parvenu à décomposer le protochlorure d'antimoine fondu et les deux chlorures de cuivre. Mais comme ces dernières substances, à l'état de fusion, attaquaient le cuivre métallique précipité au pôle négatif, il n'a étudié la décomposition des deux chlorures de cuivre qu'en dissolution dans l'eau.

Faraday avait d'abord pensé que les composés contenant plus de deux équivalents ne pouvaient être électrolysés. Matteucci, dans ses trois expériences que nous venons de rappeler, avait montré que pour un équivalent électrique, on trouve au pôle négatif un équivalent de cuivre, deux équivalents de cuivre et $\frac{1}{3}$ équivalent d'antimoine. Il en avait conclu que la loi de Faraday, exacte pour les composés binaires ou pour les sels dont nous avons précédemment parlé, ne pouvait s'étendre à toutes les combinaisons chimiques, et faire prévoir la décomposition. Aussi avait-il cru devoir modifier comme il suit la loi de Faraday :

« Si un courant électrique décompose simultanément trois combinaisons mises séparément sur sa route, la première renfermant l'équivalent d'un

(1) *Ann. phys. chim.* [2], t. LVIII, p. 78.

(2) L'équivalent électrique est la quantité d'électricité nécessaire pour décomposer un équivalent d'eau dans le voltamètre de comparaison.

corps combiné avec un autre corps ; la deuxième, un équivalent combiné avec deux équivalents ; la troisième, un équivalent combiné avec trois équivalents (exemples : les deux chlorures de cuivre et le protochlorure d'antimoine) ; on trouve que l'action chimique sur chacune de ces combinaisons, mesurée par la quantité d'éléments séparés, varie comme : $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$. »

Nous n'avons cité cette loi que pour montrer son peu de généralité et faire ressortir l'importance des recherches de M. E. Becquerel. Faraday et Matteucci avaient cru que la loi des décompositions chimiques résidait dans le dépôt de l'élément *électro-positif* au pôle négatif. M. E. Becquerel, au contraire, a montré que c'était l'élément *électro-négatif* qu'il fallait étudier.

M. E. Becquerel (1) a toujours opéré sur des solutions saturées, de manière qu'il n'y ait pas de dissolvant décomposé. Les recherches se portèrent tout d'abord sur les chlorures qui ne satisfaisaient pas à la loi de Faraday, comme Matteucci l'avait déjà montré. En électrolysant des solutions concentrées des proto-chlorures suivants :

$SnCl$,	$AgCl$,	$FeCl$,	formule générale	RCl
Cu^2Cl			—	R^2Cl
$Sb.Cl^3$			—	$R.Cl^3$

il trouva que pour un équivalent électrique, un équivalent de chlore (élément électro-négatif) se dégageant au pôle positif, les quantités de métal recueillies au pôle négatif étaient égales aux équivalents

$$Sn, \quad Ag, \quad Fe, \quad Cu^2, \quad Sb^{\frac{1}{3}}.$$

Avec les bichlorures suivants :

$$SnCl^2, \quad Fe^2Cl^3, \quad CuCl, \quad SbCl^5,$$

pour un équivalent de chlore mis en liberté, les quantités de métal déposé étaient :

$$Sn^{\frac{1}{2}}, \quad Fe^{\frac{2}{3}}, \quad Cu, \quad Sb^{\frac{1}{5}}.$$

La loi de Faraday est donc complétement en défaut. Pour les oxydes de cuivre Cu^2O, CuO, M. E. Becquerel obtint de même deux fois plus de cuivre dans le cas du protoxyde que dans le cas du bioxyde. Il résume tous ces résultats dans la loi suivante :

« *Lorsqu'un courant électrique traverse deux ou plusieurs combinaisons chimiques binaires placées séparément sur sa route, la décomposition se fait toujours en proportions définies, de telle sorte que pour un équivalent d'élec-*

(1) *Ann. ch. phys.* [3], t. XI, p. 162.

tricité, un équivalent chimique du corps qui joue le rôle d'acide ou d'élément électro-négatif dans chaque composé se porte au pôle positif. »

Connaissant ensuite la formule de la combinaison, il est facile d'en déduire la quantité de l'élément électro-positif transportée au pôle négatif. On voit que la loi de Faraday, implicitement contenue dans celle de M. E. Becquerel, lorsque les composés ne renferment que deux équivalents en présence, se trouve en défaut quand il y a plus de deux équivalents ; tandis que celle de M. E. Becquerel représente tous les cas de décomposition des composés binaires.

M. E. Becquerel a étendu sa loi au cas de sels neutres, et des sels dont la base contient plus d'un équivalent d'oxygène ou de métal, ou dont l'acide est uni à plus d'un équivalent de base. Pour cela, il considère les sels comme des composés binaires formés par la combinaison d'un métal avec un composé qui résulterait de l'union du radical de l'acide avec tout l'oxygène du sel. Ainsi, le sulfate de cuivre, le nitrate de plomb, d'argent, de cuivre, serait formé de cette manière :

$$AO^2 + M,$$

AO étant l'acide, et M le métal. Or, pour un équivalent d'électricité, il se porte au pôle positif un équivalent électro-négatif, c'est-à-dire

$$AO + O$$

tandis que l'on obtient au pôle négatif respectivement

$$Cu, \quad Pb, \quad Ag.$$

Ici, la loi de Faraday s'explique encore. Mais si l'on électrolyse le sulfate cuivreux

$$Cu^2O, So^3,$$

on obtient deux fois plus de cuivre que dans le cas précédent, consécutivement au passage d'un équivalent électrique. Ainsi, M. E. Becquerel a obtenu : dans la solution du sel de protoxyde de cuivre, au pôle négatif : 53 milligrammes de cuivre. Dans la solution du sel bioxyde au pôle négatif : 26 milligrammes de cuivre. La loi de Faraday serait donc encore ici en défaut, comme dans le cas des oxydes de cuivre dissous dans l'ammoniaque, tandis que celle de M. E. Becquerel rend très-bien compte du phénomène. M. E. Becquerel a examiné ensuite ce qui a lieu quand on prend différents sels d'une même série formée par la combinaison d'un acide avec 2,3 équivalents de base, et réciproquement. Or, en préparant les deux sels de plomb, jaune et rouge, dus à M. Peligot, et qui répondent aux formules

$$Az^2O^4, 2PbOHO \quad \text{et} \quad 2Az^2O^4, 7PbO.3HO,$$

M. E. Becquerel a pu vérifier que, conformément à sa loi, pour un équivalent d'électricité, il se dépose deux équivalents de plomb dans l'électrolyse du premier corps, et $\frac{7}{2} = 3.5$, dans le cas du second composé.

Quant à l'anomalie de l'eau oxygénée, qui donne deux équivalents d'oxygène au pôle positif, pour un équivalent d'électricité, contrairement à la loi formulée par M. E. Becquerel, il est facile de s'en rendre compte. En regardant l'eau oxygénée comme formée d'un équivalent d'eau uni à un équivalent d'oxygène, on serait ici dans les mêmes conditions que dans la décomposition des sels, le pôle positif recevant l'oxygène libre, en même temps que celui de la base.

Il résulte de ce qui précède que, lorsqu'on soumet un sel à l'action d'un courant électrique, et que ce sel est décomposé, il l'est toujours en proportions définies, de sorte que, pour un équivalent d'électricité employé, un équivalent de l'élément électro-négatif, ou du moins du composé qui joue le rôle d'acide dans la combinaison, se porte au pôle positif, et la quantité correspondante de l'élément électro-positif, ou qui joue le rôle de base, se porte au pôle négatif.

DU ROLE DE L'EAU COMME ÉLECTROLYTE

Dans toutes les électrolyses dont nous avons parlé jusqu'ici, nous avons supposé nulle l'action que pouvait exercer un courant sur l'eau elle-même. Or, il est important d'étudier cette action, non-seulement pour vérifier si la décomposition de l'eau intervient dans les électrolyses, mais encore pour juger du degré de valeur qu'il faut accorder à la mesure de l'intensité des courants par les voltamètres. Nous avons rapporté, en effet, toutes les électrolyses à l'unité d'intensité d'un courant, et nous avons pris pour unité le courant qui décomposerait dans le voltamètre 1 équivalent d'eau, 9 milligrammes, par exemple, en une minute. Il s'agit de voir dans la décomposition de l'eau acidulée placée sur la route d'un courant, si c'est l'eau qui est soumise à l'action directe du courant, et si l'on peut prendre pour mesure de la quantité d'électricité produite, ou pour équivalent d'électricité, la mesure en équivalent des gaz produits, c'est-à-dire de l'eau décomposée.

Lorsque l'eau (1) a été distillée dans un vase d'argent, qu'elle ne contient pas d'air et qu'elle est soumise à l'action d'un courant, elle n'est pas conductrice de l'électricité, et par conséquent n'est pas décomposée; mais vient-on à mettre dans l'eau une goutte d'un acide ou d'une solution alcaline, elle est décomposée.

---

(1) E. Becquerel. *Ann. ch. phys.*, t. XI, 1844, p. 260.

« Si l'on sépare l'eau acidulée en deux parties par une cloison, comme l'a fait Daniell, et qu'on n'emploie qu'un courant faible, on ne voit aucun dégagement de gaz, et on trouve que de l'acide est transporté au pôle positif. Ce n'est donc pas l'eau qui est décomposée, mais bien un hydrate. Si l'expérience avait été faite d'une manière exacte, on aurait trouvé *probablement* 1 atome d'acide transporté par 1 atome d'eau décomposée. »

M. Bourgoin (1) reprit la question d'une manière rigoureuse, et démontra que la probabilité de M. E. Becquerel était une réalité, et que l'eau « n'est pas un électrolyte. »

Les recherches ont porté sur de l'eau additionnée de potasse caustique, ou acidulée avec de l'acide sulfurique, nitrique, ou d'acides organiques. L'appareil était formé de deux compartiments rigoureusement égaux et ne communiquant entre eux que par une très-petite ouverture, de manière à rendre tout mélange impossible. L'eau additionnée soit d'alcali, soit d'acide, étant versée dans les deux compartiments dans lesquels plongeaient les électrodes positive et négative, on recueillait l'oxygène qui se dégageait au pôle positif, en même temps que l'on titrait la solution acide ou alcaline qui se concentrait au pôle négatif.

Voici quelques résultats obtenus par M. Bourgoin :

1° *Eau alcaline* (potasse caustique). On fait passer le courant jusqu'à ce qu'on ait recueilli $45^{cc}.8$ de gaz oxygène à 20 degrés et 0.764 de pression, ce qui fait en poids $0^{gr}.0599$. La solution alcaline qui a subi l'action du courant, contient :

$$KHO^2 = 0^{gr}.211$$

qui renferme :

$$O^2 = 0^{gr}.060$$

Si donc on admet que l'électrolysation porte uniquement sur l'hydrate de potasse, d'après la relation

$$KHO^2 = \overset{\text{Pôle} +}{O^2} + \overset{\text{Pôle} -}{KH}$$

on voit que la théorie fournit une quantité d'oxygène $0^{gr}.060$ précisément égale à la quantité recueillie. Quelle que soit la durée de l'expérience, et par conséquent la quantité de gaz que l'on recueille, on obtient toujours le même résultat. Au pôle négatif, l'hydrogène dégagé pendant le même temps a été de $82^{cc}.6$ à 22 degrés et à $0^{m}.762$, ce qui donne en poids $0^{gr}.00665$. L'alcali électrolysé correspondant répond à :

$$KHO^2 = 0,127$$

(1) *Ann. ch. phys.* [4], t. XV, 1868.

qui renferme :

$$H = 0^{gr}.00337 = \frac{0^{gr}.00665}{2}.$$

Ainsi, alors que l'oxygène provient exclusivement de la potasse caustique, l'hydrogène tire son origine de deux sources : d'une part, de la potasse caustique elle-même, d'autre part, d'une réaction secondaire due à la présence du métal alcalin.

2° *Eau acidulée* (acide sulfurique). Une marche analogue a montré à M. Bourgoin que le composé $SO^3 3HO$ subit exclusivement l'action du courant et que les quantités d'hydrogène et d'oxygène recueillies sont données par la formule

$$SO^3 3HO = \overbrace{(SO^3 + O^3)}^{\text{Pôle} +} + \overbrace{H^3}^{\text{Pôle} -}$$

3° *Eau acidulée* (acide nitrique). L'électrolyse répond à l'équation suivante :

$$AzO^5 2H^2O^2 = \overbrace{AzO^5 + O^4}^{\text{Pôle} +} + \overbrace{2H^2}^{\text{Pôle} -}$$

4° Enfin, si l'on opère avec de l'eau dans laquelle on a ajouté de l'acide borique parfaitement pur, on n'obtient pas trace de gaz aux deux pôles. « Cette expérience est très-nette ; elle montre clairement qu'il n'y a pas décomposition de l'eau, quand il n'y a pas décomposition de l'acide. »

M. Bourgoin, dans un Mémoire antérieur (1), avait déjà formulé nettement sa conviction à ce sujet. « L'eau n'est pas un électrolyte, elle est indécomposable par le courant, et dans l'électrolyse des acides et des sels, elle ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant ou de corps hydratant. »

Avant d'accepter complétement cette manière de voir, il faut nous reporter à d'anciennes expériences de M. d'Almeida, dans lesquelles ce physicien admettait la décomposition de l'eau par les courants.

M. d'Almeida opérait avec un vase à deux compartiments : un tube en U dont les branches étaient séparées par un robinet de verre, de manière que les deux liquides ne communiquant entre eux que par une petite ouverture, ne pouvaient se mélanger, comme dans les expériences de M. Bourgoin.

Que l'on électrolyse des sels dont le métal ne décompose pas l'eau à froid et dont les solutions sont maintenues neutres, au moyen d'une électrode soluble formée du métal même du sel ; dans ce cas, la quantité de sel décomposé est la même dans chaque compartiment, et l'eau ne participe pas à la décomposition.

---

(1) *Ann. ch. phys.*, t. XIV [4].

Si, au contraire, le dissolvant est acide, le compartiment positif ne perd pas de métal, et toute la décomposition porte sur le liquide du vase négatif. C'est que le courant ne décompose pas le sel, et passe entièrement à travers l'eau acidulée, qui conduit beaucoup mieux que lui. « L'eau est alors seule décomposée, et le métal qui se dépose au pôle négatif provient d'une action secondaire exercée par l'hydrogène naissant qui se rend à ce pôle. » On voit que nous nous trouvons ici dans le cas de l'eau acidulée, et que d'après les expériences de M. Bourgoin, la décomposition porte, non pas sur l'eau, mais sur l'acide hydraté mis en liberté. L'hydrogène naissant dû à cette réaction secondaire décompose le sel dans le compartiment négatif, où il se dégage et se substitue au métal qui se dégage.

Dans le cas des sels alcalins et terreux, si la dissolution positive est acide, et la négative constamment neutre, celle-ci perd plus de sel que l'autre, le courant se partageant dans le liquide acide entre le sel et l'acide libre. Si la dissolution négative est rendue alcaline, pendant que la positive est maintenue neutre, la première perd moins de sel que la seconde, une partie du courant se porte sur l'alcali. Ainsi la présence d'un alcali et d'un acide dans une dissolution saline fait que le sel est décomposé en moindre proportion, une partie du courant exerçant son action sur l'acide ou l'alcali libre dont l'hydrogène peut ensuite produire des actions secondaires. Ainsi s'expliquent les résultats obtenus autrefois par Pouillet et Daniell.

Comme nous le voyons, nous avons interprété les recherches de M. d'Almeida en supposant non pas que l'eau fût décomposée, mais bien l'acide et l'alcali mis en liberté. Nous sommes donc autorisés à admettre complétement la manière de voir de M. Bourgoin. L'interprétation exacte du rôle de l'eau dans les électrolyses n'est pas une idée purement spécieuse, elle se rattache, comme on peut facilement le voir, aux lois mêmes de l'électrolyse. Les avis ont été pendant longtemps partagés pour savoir si *toute* l'électricité qui traverse un électrolyte est employée à en opérer la décomposition et si aucune portion ne passe par conductibilité propre. Si nous n'admettons pas la décomposition de l'eau, il est bien clair qu'en acidulant ce liquide nous le rendons meilleur conducteur, et par conséquent que l'électricité peut traverser ce liquide par conductibilité comme elle traverse le mercure ; il y aura en même temps électrolysation de l'acide. Mais il n'y a pas de raison pour que ces deux phénomènes soient indépendants l'un de l'autre ; cependant toutes les expériences de Buff, de de la Rive, tendent à prouver que la quantité d'électricité qui passe par conductibilité ne serait pas assez grande pour modifier les lois de l'électrolyse.

ÉLECTROLYSATION DES SELS ORGANIQUES

Nous n'avons étudié jusqu'ici que l'électrolysation des sels minéraux ; nous avons vu que toutes les décompositions étaient soumises aux lois de Faraday ou de M. E. Becquerel. Depuis, un grand nombre de chimistes, dans l'espoir d'isoler certains radicaux, ont soumis à l'électrolyse des sels organiques.

Kolbe (1), en 1849, publia l'électrolyse de l'acétate de potasse en solution alcaline et concentrée. Il obtint ainsi le carbure :

$$(C^2H^3)^2, \qquad (C^4H^5)^2 \qquad (C^8H^9)^2, \qquad (C^{10}H^{11})^2$$

avec de l'acide carbonique au pôle positif. La réaction des acides gras peut alors se formuler :

$$2\,(C^{2x}H^{2n-1}MO^4) = \overset{\text{Pôle }+}{\overline{2\,C^2O^4 + (C^{2x-2}H^{2n-1})^2}} + \overset{\text{Pôle }-}{\overline{M^2}}.$$

Kékulé (2), en 1864, soumit à l'électrolyse les acides succinique, fumarique, maléique, bromomalique, et comprit dans la formule suivante leur décomposition.

$$C^{2n}H^{2m-2}M^2O^8 = \overbrace{2\,C^2O^4 + C^{2n-4}H^{2m-2}}^{\text{Pôle }+} + \overset{\text{Pôle }-}{\overline{M^2}}$$

Enfin M. Bourgoin (3), en 1868, reprenant les travaux de ses devanciers, soumit à l'électrolyse un certain nombre d'acides organiques et de sels. Il conclut de ses expériences que le courant a une action unique fondamentale sur tous les acides et leurs sels, soit minéraux, soit organiques ; il sépare l'élément basique, hydrogène du métal qui va au pôle négatif. Que l'on électrolyse le succinate ou le sulfate de potasse, on aura parallèlement :

$$S^2K^2O^8 = \overset{\text{Pôle }+}{\overline{(S^2O^6 + O^2)}} + \overset{\text{Pôle }-}{\overline{K^2}}$$

$$C^8H^4K^2O^8 = \overset{+}{\overline{(C^3H^4O^6) + O^2}} + \overset{-}{\overline{K^2}}$$

La seule différence dans les produits que l'on recueille au pôle positif proviendra de ce que l'oxygène naissant peut intervenir pour donner lieu, dans des conditions déterminées, à des phénomènes d'oxydation. Mais la réaction fondamentale reste la même. C'est ainsi que l'électrolyse d'un benzoate alcalin donne au pôle positif de l'acide benzoïque en même temps que de l'oxygène

(1) *Ann. de ch. et de ph.*, t. LXIX.
(2) *Société chimique.*
(3) *Annales de chimie et de physique* [4], t. XIV.

que l'on peut recueillir, et d'un acétate de l'acide acétique comme produit fondamental. Matteucci avait déjà observé ce résultat, mais ce qui établit encore d'une manière plus frappante le parallèle que l'on doit établir entre les électrolysations organiques et minérales, ce sont les pertes inégales de sel éprouvées par les dissolutions salines au voisinage de chaque pôle, comme Daniell, Pouillet, l'avaient observé avec les composés minéraux, et comme d'Almeida l'a expliqué ; ainsi que nous l'avons vu, M. Bourgoin a déterminé cette irrégularité dans la quantité de sels perdus aux deux pôles pour la plupart de ses solutions. Il a résumé dans le tableau suivant, d'après la discussion de ses recherches, l'ensemble des phénomènes qui se passent sous l'influence d'un courant.

ACTION FONDAMENTALE D'UN COURANT ÉLECTRIQUE

SELS ET ACIDES MINÉRAUX ET ORGANIQUES.	Pôle N.	Métal ou hydrogène basique.
	Pôle P.	Éléments de l'acide anhydre. Oxygène de l'acide ou du sel.

ACIDES ET SELS ORGANIQUES. — RÉACTIONS SECONDAIRES.

1er CAS. — *Oxydation normale par l'oxygène de l'acide ou du sel.*

Pôle N.	Métal ou hydrogène basique.	
Pôle P.	Éléments de l'acide anhydre + Oxygène de l'acide ou du sel.	Acide carbonique + Carbone, acide aldéhyde, etc.

2e CAS. — *Oxydations secondaires par l'oxygène de l'acide ou du sel et de l'eau alcaline décomposée simultanément.*

Pôle N.	Métal ou hydrogène basique. Hydrogène de l'eau alcaline.	
Pôle P.	Acide et oxygène de l'acide ou du sel + Oxygène de l'eau alcaline.	Produits secondaires d'oxydation.

D'après le résumé que nous venons de donner, on voit que les recherches sur l'électrolyse des acides organiques ont été faites à un point purement chimique. Il aurait été très-intéressant de déterminer comment la loi de E. Becquerel se vérifiait ici. Malheureusement, les auteurs que nous venons de citer ont négligé de traiter la question à ce point de vue. Mais, comme nous allons le voir, la réciproque de la loi de Faraday et de E. Becquerel a été vérifiée de la façon la plus complète par M. B. Renault, dans un travail très-remarquable publié en 1867.

TRAVAIL ÉLECTRO-CHIMIQUE INTÉRIEUR

Les lois de l'électrolyse que nous avons précédemment données nous montrent que le travail chimique est le même dans toutes les parties d'un courant.

Il y a donc lieu de penser que cette loi s'appliquera aussi au travail chimique qui s'accomplit dans l'intérieur de la pile qui fait partie du circuit.

Prenons par exemple un couple zinc amalgamé et cuivre, plongé dans de l'eau acidulée ; fermons le courant par l'intermédiaire d'un galvanomètre. Au moment où l'eau commence à être décomposée, l'hydrogène se dégage sur le cuivre et le zinc se dissout peu à peu. Le courant marche du cuivre au zinc dans le galvanomètre. La déviation de l'aiguille du galvanomètre supposé préalablement gradué par rapport à un voltamètre, nous donne le nombre d'équivalents électriques correspondants. Que l'on suppose maintenant le courant produit par une cause extérieure traversant le liquide dans lequel plonge le couple, du zinc au cuivre : il électrolysera le liquide comme l'eau d'un voltamètre en portant l'acide suroxygéné sur le zinc, qui alors se dissoudra, et en dégageant l'hydrogène sur le cuivre. Pour un certain nombre d'équivalents électriques qui passeront dans le couple, il y a un certain nombre d'équivalents électro-négatifs mis en liberté sur le zinc et par suite de zinc dissous.

Réciproquement, le nombre d'équivalents électriques produits dans la dissolution d'un métal, d'un métalloïde, d'un corps composé est-il toujours égal au nombre d'équivalents électro-négatifs qui s'unissent au corps dissous ? La manière dont s'effectue la combinaison, ainsi que l'état simple ou composé du corps électro-négatif, n'influe-t-elle pas sur le nombre d'équivalents d'électricité obtenus ? C'est ce que nous allons examiner maintenant.

Deux méthodes peuvent être adoptées pour vérifier l'égalité du travail chimique intérieur et extérieur d'une pile. On évaluera la perte de poids qu'éprouve le métal négatif d'un couple et on comparera le résultat obtenu à celui fourni par un voltamètre extérieur; ou bien encore, on peut recueillir le métal ou l'hydrogène qui se porte au pôle positif et faire ensuite la comparaison avec le voltamètre.

Un grand nombre de physiciens se sont occupés du travail chimique intérieur de la pile, et, par cela même, de la quantité d'électricité fournie par la dissolution d'un métal. Faraday, en 1834, établit que le travail intérieur de la pile dans chaque couple est équivalent au travail chimique produit en un point quelconque du circuit extérieur, en prouvant qu'il faut dissoudre un équivalent de zinc dans le couple pour engendrer la quantité d'électricité nécessaire à la décomposition d'un équivalent d'eau. Cette loi, établie par Faraday pour un seul couple, a été ensuite confirmée par les expériences de Daniell, Brill, et, en 1855, Matteucci la retrouvait pour chacun des couples d'une pile à plusieurs éléments (1).

Les recherches ont porté tout d'abord sur le travail électro-chimique cor-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LVIII [2], 1835.

respondant à la dissolution d'un métal quelconque dans un acide quelconque. Il employait pour produire le courant, comme métaux, le zinc et le cuivre, et comme acides des solutions d'acides sulfurique et nitrique. Le courant séparait dans un voltamètre des quantités d'argent qu'il pesait. D'après les nombres qu'il obtint ainsi, il arrive aux conséquences suivantes :

1° Une quantité donnée d'un métal quelconque dissoute par un acide quelconque plus ou moins rapidement, suivant le degré de concentration de l'acide, ou la température du dissolvant, développe toujours une quantité égale de force électro-chimique, tandis que l'action galvanométrique est très variable.

2° Le courant électrique sépare dans différents voltamètres des poids métalliques proportionnels aux équivalents des métaux séparés.

3° En disposant en pile différents métaux, de manière que les quantités dissoutes soient dans le même rapport que leurs équivalents chimiques, on obtient une action électro-chimique semblable. Grove reconnut que l'on recueille dans un voltamètre autant d'oxygène et d'hydrogène qu'il en disparaît dans chaque couple de sa pile à gaz.

Bocquillon et Silbermann ont expérimenté avec un couple de Smee, de manière à obtenir de grandes quantités de gaz. Le courant produit passait à travers une dissolution de sulfate de cuivre, le poids de l'hydrogène dégagé dans le couple et du cuivre provenant de la décomposition du sulfate ont toujours été entre eux comme les équivalents chimiques de ces substances.

On voit qu'il résulte d'une manière très-nette jusqu'ici que le travail chimique intérieur d'une pile est égal au nombre d'équivalents de métal transportés au pôle positif. Il semble donc que la loi de Faraday puisse s'appliquer encore ici. Nous avons montré que dans les électrolyses extérieures, cette loi ne convenait qu'à un certain nombre de composés et qu'elle devait être remplacée par celle de M. E. Becquerel. Il en est de même dans les électrolyses de la pile, comme l'a montré M. B. Renault (1). Il résulte de ses recherches qu'il faut modifier ainsi les lois données par Matteucci :

« Le travail intérieur d'une pile est égal au nombre d'équivalents de l'élément électro-négatif séparés dans le liquide en contact avec le métal négatif du couple et qui se combinent avec lui. » C'est, comme on le voit, la loi de M. E. Becquerel étendue au travail chimique dans la pile.

Pour vérifier l'énoncé précédent, M. B. Renault a opéré de la manière

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1868.

suivante. Il comparait les courants de deux piles isolées en faisant passer ces courants dans un galvanomètre différentiel. L'une des piles qui servit de terme de comparaison était un couple de zinc-platine avec de l'eau saturée de sel marin pour liquide actif. L'autre pile se composait de métal platine avec le liquide capable de dissoudre le métal. Le métal pouvait s'enfoncer plus ou moins dans le liquide actif de manière à augmenter ou diminuer l'intensité du courant et le rendre égal à celui produit par le zinc-platine.

Dans ses recherches, M. B. Renault prit pour unité d'électricité celle que fournit la dissolution de $32^{mgr}.75$ de zinc. Voici les résultats de quelques-unes de ses expériences.

Dissolvants.	Métal dissous.	Zinc équivalent.	Rapport.	Rapport chimique.
		Cuivre.		
Acide chlorhydrique étendu, mélangé de chlorure de sodium	$0^{gr}.520$	$0^{gr}.265$	$1^{gr}.96$	$\frac{Cu}{Zn} = 0.97$
Ammoniaque et sulfate d'ammoniaque........	$0^{gr}.768$	$0^{gr}.394$	$1^{gr}.94$	
		Bismuth.		
Acide nitrique étendu....	$1^{gr}.545$	$0^{gr}.720$	$2^{gr}.14$	$\frac{Sb}{Zn} = 3.72$
Chlorure de bismuth et acide chlorhydrique....	$0^{gr}.922$	$0^{gr}.375$	$2^{gr}.17$	
		Antimoine.		
Bichromate de potasse et acide chlorhydrique....	$0^{gr}.694$	$0^{gr}.557$	$1^{gr}.24$	$\frac{Bi}{Zn} = 6.53$
Acide chlorhydrique et protochlorure d'antimoine.	$2^{gr}.464$	$1^{gr}.926$	$1^{gr}.27$	
		Or.		
Acide chlorhydrique (l'acide nitrique était extérieur au vase poreux)..	$0^{gr}.699$	$0^{gr}.350$	$1^{gr}.99$	$\frac{Au}{Zn} = 2.99$
		Étain.		
Potasse et azotate de potasse (extérieurement au vase poreux se trouvait de l'acide nitrique).....	$0^{gr}.434$	$0^{gr}.450$	$0^{gr}.96$	$\frac{Sn}{Zn} = 1.80$

On voit, d'après ce tableau, que l'on ne peut pas dire, en appliquant la loi de Faraday, que le nombre d'équivalents électriques soit égal au nombre d'équivalents du métal qui se dissout au pôle négatif du couple.

En effet, les rapports entre les métaux dissous et le zinc, sont les suivants :

$$\frac{2\,Cu}{Zn} = 1.94, \quad \frac{Bi}{3\,Zn} = 2.18, \quad \frac{Sb}{3\,Zn} = 1.24, \quad \frac{2\,Au}{3\,Zn} = 1.99, \quad \frac{Sn}{2\,Zn} = 0.90$$

Or, si l'on remarque que les corps qui ont été décomposés ont pour formule chimique :

$$Cu^2Cl, \quad BiCl^3, \quad SbCl^3, \quad Au^2Cl^3, \quad SnCl^2,$$

on voit que la loi de M. E. Becquerel se vérifie ici de la façon la plus nette, et que les poids des métaux qui se sont déposés répondent précisément à un équivalent de chlore ou d'oxygène mis en liberté par un équivalent d'électricité.

Donc « *le nombre d'équivalents électriques est égal au nombre d'équivalents de l'élément électro-négatif électrolysés dans la pile, et qui se combinent avec le métal négatif.* »

Cette loi une fois établie, il est clair que nous pourrons nous en servir pour trouver, soit dans quel rapport l'élément électro-négatif s'est combiné au métal pour le dissoudre, soit pour rechercher l'équivalent du métal lui-même.

Nous avons donc, par des observations purement physiques, un procédé d'analyse que M. B. Renault a développé de la façon la plus heureuse dans son mémoire. Ainsi, voulons-nous déterminer les combinaisons que le cuivre peut former avec différents liquides, il suffit de comparer les quantités du métal dissous dans ces liquides, au zinc attaqué.

En prenant comme dissolvant l'acide nitrique étendu, l'acide acétique, l'azotate de cuivre, nous obtenons pour le rapport du cuivre dissous au zinc :

$$0,97 = \frac{Cu}{Zn}$$

d'où nous concluons que nous obtenons directement du cuivre au second degré d'oxydation CuO.

Si le dissolvant est de l'acide chlorhydrique étendu seul ou mélangé d'un chlorure alcalin, nous obtenons pour le rapport :

$$1.94 - 1.98 - 1.94 = \frac{2\,Cu}{Zn}$$

par conséquent, le cuivre s'est combiné à l'élément électro-négatif dans le rapport Cu^2Cl. Mais ce rapport peut varier avec le degré de concentration de l'acide, et dans plus de quinze expériences, M. B. Renault a obtenu pour le rapport $1.45 = \frac{3\,Cu}{2\,Zn}$, de sorte que nous sommes certains qu'il s'était formé le composé Cu^3Cl^2 que l'on peut regarder comme une combinaison de proto-

chlorure et de bichlorure de cuivre. Avec le bismuth, les résultats ne sont pas moins nets. Les dissolvants furent de l'acide nitrique, de l'eau régale étendue, du brome dissous dans le bromure de potassium, etc. Dans tous les cas, on obtint pour le rapport du bismuth au zinc dissous des nombres très-voisins de :

$$2.18 = \frac{Bi}{3\,Zn}$$

ce qui nous prouve que le bismuth s'était combiné à l'oxygène, au brome, suivant les rapports $Bi\,O^3$, $Bi\,Br^3$.

L'arsenic donne, en prenant pour dissolvant de la potasse bouillante, pour le rapport de l'arsenic au zinc dissous : 0.74 ; or

$$\frac{As}{3\,Zn} = 0.76.$$

Donc, dans ces conditions, on a obtenu le premier degré d'oxydation $As\,O^3$.

Il résulte de là « que le nombre d'équivalents électriques produits par une pile ne peut être exprimé ni par l'élément qui se porte au pôle positif de la pile (hydrogène ou métal), ni par l'élément électro-positif qui se dissout et qui forme le pôle négatif; mais qu'il est égal au nombre d'équivalents électro-négatifs électrolysés dans le liquide qui touche le métal négatif et qui se combine avec lui ».

Ainsi, nous prenons le nombre d'équivalents électro-négatifs pour expression du nombre d'équivalents électriques produits. Nous sommes en droit de le faire, d'après l'ensemble des expériences de M. B. Renault, que nous avons citées jusqu'à présent. Mais, si l'on suppose que le composé formé en premier lieu, lors du passage du courant, vienne à subir de la part du milieu ambiant une nouvelle oxydation ou chloruration, il est bien clair que l'on ne saurait mettre celle-ci sur le compte des courants électriques, et que le nombre des équivalents électro-négatifs devrait être diminué de ceux dus à ces actions secondaires, avant de représenter les équivalents électriques réellement produits.

Comme exemple, prenons le thallium ; d'après M. Renault, nous avons le tableau suivant pour le rapport des quantités de thallium et de zinc dissous dans différents dissolvants :

THALLIUM

$$Th. = 202, \quad \frac{202}{32.75} = 6.16.$$

Dissolvant.	Métal dissous.	Zinc.	Rapport.	
Acide hydrofluosilicique......	0.749	0.121	6.19	A l'extérieur était placé AzO^5HO.
Potasse en dissolution.......	0.761	0.123	6.18	
La même, étendue d'eau.....	1.528	0.246	6.21	
Acide sulfurique étendu.....	0.739	0.120	6.15	

Les nombres sont tous trop forts, à l'exception du dernier, et ceci est dû à la propriété du thallium de s'oxyder rapidement à l'air. Si le simple contact de l'air peut augmenter la quantité de métal oxydé, on conçoit que le milieu lui-même, agissant dans le même sens, puisse doubler et tripler le rapport précédent, sans que le courant intervienne dans cette oxydation.

Par analogie, on peut se demander si le métal lui-même ne peut agir comme réducteur par rapport au milieu. Dans ce cas, le poids des éléments électro-négatifs représenterait, avec une perte, les équivalents électriques produits. Le problème est ainsi posé : on prend pour dissolvant une solution de perchlorure de fer Fe^2Cl^3; on plonge le fer dans le liquide et le courant passe. Or, l'on n'obtient que 2 équivalents d'électricité au lieu de 3. Ceci résulte des recherches de M. Renault qui n'en a pas donné d'explication. Et ce fait n'est pas isolé, car le nickel, le cobalt, le cadmium, attaqués par les dissolvants les plus variés (acide chromique, acide nitrique étendu), n'ont donné qu'un équivalent d'électricité pour un équivalent du métal dissous.

Quoi qu'il en soit, ces faits montrent avec quelle précaution il faudra se servir de la loi de E. Becquerel pour déterminer les équivalents électriques dans les piles, car celles-ci présenteront en général des actions secondaires, qui viendront troubler l'action électrolytique propre aux métaux et aux liquides employés.

TABLE DES MATIÈRES



16380 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

TYPOGRAPHIE DE Vᵉˢ RENOU, MAULDE ET COCK
144, RUE DE RIVOLI, 144